

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭 6 2 - 1 1 1 5 9

(43) 公開日 昭和62年(1987)1月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/30	F			
G 0 1 N 27/00	Z			
G 0 1 N 27/30	E			
			G 0 1 N 27/30	F
			G 0 1 N 27/00	Z
審査請求 有			(全 3 2 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願昭60-262717	(71) 出願人	999999999 マサチューセッツ・インステイテュート・ オブ・テクノロジー アメリカ合衆国02138マサチューセッツ州 ケンブリッジ、マサチューセッツ・アベニ ュー77
(22) 出願日	昭和60年(1985)11月25日	(72) 発明者	マーク・エス・ライトン アメリカ合衆国マサチューセッツ州ウイン チエスタ、レイクビュー・ロード4
(31) 優先権主張番号	674410	(72) 発明者	ヘンリー・エス・ホワイト・ジュニア アメリカ合衆国ミネソタ州ミネアポリス、 サウスイースト、シクス・ストリート1040
(32) 優先日	1984年11月23日	(74) 代理人	倉内 基弘
(33) 優先権主張国	アメリカ合衆国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	798263		
(32) 優先日	1985年11月19日		
(33) 優先権主張国	アメリカ合衆国 (U S)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子ベースのマイクロエレクトロニクスデバイス

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

t 絶縁基板上の導電性、電気化学的に不活性な少くとも1つの電極と、

少くとも1種の電気活性な重合体

とを含み、電気活性な重合体の物理的性質の変化による化学的信号にตอบสนองする分子ベースのマイクロエレクトロケミカルデバイス。

2 前記重合体が電気化学的に重合可能な単量体及び光重合可能な単量体から成る群より選ぶ単量体から重合される特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

3、前記重合体がN-メチルピロール、アニリン、チオフェン、3-メチルチオフェン、5、4-ジメチルチオフェン、ビニルフェロセン、スチレン、ニトロスチレン、ピオロゲン、とニル-ヒリジン、ビニル-4,2'-ビビリジン、ビニル-ルブレン、キノン-ベースの化合物及び前記単量体の誘導体から成る群より選ぶ単量体から重合される特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

4、前記重合体が更に金属、酵素、アイオノホア-及びその他の触媒から成る群より選ぶ物質を含む特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

5、少くとも2つの電極を5ミクロンより少く離しかつ重合体の薄い層によって電気的に接続させて成り、重合体の導電率の可逆的、ドラマチックな変化によるわずかな化学的又は電気的信号を増幅する特許請求の範囲第2又は4項記載のデバイス。

& 重合体の導電率がイオン種の重合体中への移動によって増大される特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

Z 化学的信号がpHの変化である特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

8、化学的信号が気相における酸化体又は還元体である特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

9 重合体がポリ-3-メチルチオフェンであり、かつ酸化体が1,2-である特許請求の範囲第8項記載のデバイス。

1α 重合体が、重合体と平衡する0,2、1,2及びその他のレドックス試薬から成る群より選ぶ反応体の濃度変化にตอบสนองして導電率を変える特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

11、前記重合体エレクトロケミルミネセント単量体から重合される特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

12、2つのレドックス重合体を含み、第2重合体のレドックス電位が第1レドックス重合体のレドックス電位と異なる特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

13、2つの重合体を電気的に接続せず、かつ第1重合体を還元し、第2重合体を酸化してエネルギーを貯蔵するのに用いる特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

14、第1レドックス重合体と第2レドックス重合体とを化学的信号に可逆的にตอบสนองする第3重合体によって

電気的に接続する特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

15、重合体が低いレドックス電位において絶縁性であり、電位を増大するにつれて導電性になり、電位を更に増大するにつれて再び絶縁性になる特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

1& 前記重合体がポリアニリンである特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

1z 導電性重合体であってその光学的性質が化学的又は電気的信号にตอบสนองして変化するものでおいた不活性な絶縁基板上の個々にアドレス可能な、近接して並べた1つ又はそれ以上の導電性電極と、電解質溶液と、対向電極と、電解質及び重合体でおいた電極を被覆する光学的に透明な材料とを含む特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

18、対向電極が光学的に透明な材料である特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

19 前記重合体がチオフェン、3-メチルチオフェン、4-ジメチルチオフェン及びこれらの単量体の誘導体から成る群より選ぶ単量体から重合される特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

20、不活性な絶縁基板上の2つの導電性電極とイオン性導体とを含み、該電極をチオフェン又はチオフェン誘導体から形成した重合体で被覆しかつイオン性導体で分離する特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

21、重合体が高導電性で、電位の所望の範囲内で電荷と電位との直線関係を示し、重合体の単位面積当りの電荷について高い容量を有し、高い周波数においてエネルギーを貯蔵しかつ放出することができる特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

22、重合体チオフェン、3-メチルチオフェン、4-ジメチルチオフェン及びこれらの単量体の誘導体から成る群より選ぶ単量体から重合される特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

23、更に、電解質溶液と、電解質溶液を重合体及びイオン性導体に近接したデバイス内にシールするハウジングとを含み、電極をおおう重合体をイオン性導体によって物理的に分離する特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

40 本デバイスは総括的にはマイクロエレクトロケミカル分野に入り、より特には電気活性重合体ベースのデバイスの領域に入る。

驚くべき技術

現在入手可能なソリッドステートのマイクロエレクトロニックデバイスは、モノリシック集積回路、トランジスタ、ダイオード、抵抗体、コンデンサー、トランス、導体等の別個の回路素子を絶縁基板(substrate)に取付けたマイクロ回路から成る。薄膜ハイブリッドマイクロ回路は、銅、金等の導体及びタンタル、ニクロム、酸化スズ等の抵抗体を二酸化ケイ素等の不動又は

絶縁基板上に蒸着させて形成する。精密な導体パターンはマスクング或は写真製版のエッチングによって得られる。次いで、回路全体をエポキシ浸液（ディップ）で包んで水分や汚染から保護する。

近頃の集積回路デバイスは、縮小化度の高い非常に大規模の集積デバイス（VLSI）でさえ電氣的信号にのみ応答する。今、マイクロエレクトロニクスデバイスを化学及び生物系と結び付けることになりの感心があり、従ってかかる化学的又は生物学的入力に応答するマイクロエレクトロニクスデバイスを提供することが極めて望ましい。

これらのデバイスについての代表的な応用は、pH化学化合物、酸素、水素のモル濃度、酵素基体濃度の変化を検知することを含む。

化学的入力に感応するマイクロエレクトロニクスデバイスと超小形の電気回路とを直接結び付けることを可能とする装置又は系は知られていない。

化学的入力に感応するデバイスがより大規模に作られるようになった。これらの装置はpH検出器等のよく知られた装置を含む。

最近、高分子半導体電界効果トランジスターが日本特許58-114465号に開示された。この特許に記載されているように、半導体電界効果トランジスタを作る際に単結晶ケイ素又はゲルマニウムに代る安価な代用品としてトランス-ポリアセチレン、シス-ポリアセチレン、ポリピロール、ポリビニルフェニレン等の重合体が使用されてきた。この特許ではこれらの重合体の独特の性質について認識されておらず、事実、重合体の性質がケイ素又はゲルマニウムの性質とたとえ明瞭に異なるにしても重合体を半導体材料として処理している。重合体は記憶装置等の用途用の電氣的信号に感応する半導体材料に代る代用品として用いられる。開示される如きFETについての不利な点は、FETが不安定でかつ有効寿命が短いということである。

発明が解決しようとする問題点

よって、本発明の目的は、電氣的入力に応答するマイクロエレクトロニクス系に加入することができる化学的入力に感応するマイクロエレクトロニクスデバイスの製造方法を提供するにある。

本発明のそれ以上の目的は、電気活性重合体成分の分子レベルの変化によって制御することができるダイオード、トランジスタ、検出器、表面エネルギー貯蔵素子、発光マイクロ電極デバイスを提供することにある。

本発明のなおそれ以上の目的は、非常に小さな電氣的又は化学的信号を急速にかつ再現性をもって増幅するレドックス重合体ベースのマイクロエレクトロニクスデバイスを提供することにある。

本発明の別の目的は、pH水素、酸素及びその他の薬品に感応する検出器である水溶液における耐久性の増大した重合体ベースのマイクロエレクトロニクスデバイス

を提供するKある。

本発明の別の目的は、金属的挙動Iを示すか、或は広範囲のI)H及び印加電圧にわたり電荷と電位との直線関係を示すレドックス重合体ベースの電子デバイスを提供することにある。

本発明のそれ以上の目的は、自動車、計算機において、太陽エネルギーの貯蔵用に有用な放電速度の早い重合体ベースの、高エネルギー密度のコンデンサーを提供することにある。

本発明のなお別の目的は、解像度が極めて高く、安定で、かつ応答の早い重合体ベースのエレクトロクロミックデバイスを提供することにある。

発明の要約

問題を解決するための手段

本発明は電気活性な重合体成分の分子レベルの変化によって制御し得るマイクロエレクトロケミカルデバイスである。これらのデバイスは慣用のマスクング及び写真製版（photolithography）技法を用いて絶縁基板上に金属を蒸着させて形成した電極を重合体であってそれらの物理的性質が化学的信号に感応して変化するもので機能化させて作る。

一実施態様において、トランジスタが材料であってその抵抗が電氣的信号で加減し得るものと定義されるソリッドステートのトランジスタの類似物は、レドックス重合体で誘導化した（derived）金のマイクロ電極のアレーから形成する。

重合体が酸化される際K、マイクロ電極間に電流を導く。ソリッドステートのトランジスタの場合のように、アレーの2つの外側マイクロ電極間の電流は、トランジスタの1ゲートIに類似の方法で電極を電氣的に接続する重合体の電位の関数として変えることができる。電位を変えるにつれて、重合体の酸化又は還元を行うことができる。このデバイスは重合体をその還元された絶縁状態から酸化された導電状態に変えるのに必要とする非常に小さな信号を増幅する。レドックス電位の異なる追加の重合体を用いてそれ以上の変更が可能である。

このトランジスタ様デバイスの一変形は、水性電解液中で広いpH範囲にわたって耐久力のある重合体ベースのマイクロエレクトロケミカル検出器である。チオフェン或は3-メチルチオフェン等のチオフェン誘導体を酸化して重合体を生長させかつ接近した間隔で並べた金又は白金マイクロ電極に付着させる。例えば、ポリ-3-メチルチオフェンの導電率は、電位に応じて10より大きく変化し、周波数10Hzにおいて約1000のファクターの電力増幅を与える。ポリ-3-メチルチオフェンデバイスは10モルより少い酸化体

に感応する。本発明の別の変形では、トランジスタは重合体M I Jラックス上に或はその中に分散させた貴金属又は酵素等の触媒を通して化学的入力に感応するように作る。白

金又はパラジウム等の金属触媒はデバイスを、濃度変化に対し再現性の高い、有意の応答を示す極めて安定な水素又は酸素検出器として有用なものを示す。ポリ-3-メチルチオフェンデバイスは、サイズが小さく、水性電解液中で安定であり、小さな化学的信号に対する応答が再現性であることより、医療用途、例えば患者の血液のpH及び酸素を監視する際に用いる用途を有する。グルコースオキシダーゼ等の酵素を触媒として含むことは、酵素基体の濃度又はデバイスを取り囲む水性溶液中の酵素の活性レベルを検出する手段を提供する。

第2実施態様において、ダイオードを二酸化ケイ素-ケイ素基板上にレドックス重合体等の化学的に応答する重合体で個々に機能化した2つ又はそれ以上のマイクロ電極を2ミクロン又はそれ以下の間隔で互いに離れたアレーから作る。有用なレドックス重合体の例はポリピロール、ポリ-N-メチルピロール、ポリチオフェン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリビニルフェロセン、8導化スチレン、ポリアニリンである。存在するだけ多くの異なる重合体がマイクロ電極対として使用できる。重合体は異なるポテンシャルで応答するので、各電極対を有効に他のマイクロ電極から孤立させることができる。なお別の実施態様において、トライオード様の性質を有するマイクロエレクトロニクスデバイスを、ポリアニリンを2つ又はそれ以上の金電極のアレーに付着させて作る。レドックス重合体であるポリアニリンは、0.5 M NaH₂PO₄水溶液において対 SCE + [LiVより小さな電位で絶縁性であり、α 5 M NaH₂PO₄ 1 Cにおいてわずかに高い電位、対 SCE + Q、4 Vで106倍を超える導電性となり、α 5 M NaH₂PO₄ 3 Vにおいて一層高い電位、対 SCE + α 7 Vで絶縁性となる異常な性質を有する。ポリアニリンが導電性又は絶縁性になる精確な電位は、媒質、電極を接続するポリアニリンの量、他の重合体との相互作用によって決まる。このデバイスは、特に特定範囲の電位間の電気スイッチとして、或はpH又はその他の化学検出器として有用である。デバイスは、更にポリアニリンを白金電極等の貴金属電極に接続するか或はパラジウム等の貴金属の粒子をポリアニリン中に分散させることによって変形して酸素又は水素検出器として用いることができる。

デバイスの別の実施態様は導電性重合体から形成する高エネルギー密度のコンデンサーである。

チオフェン又はチオフェンの誘導体から形成される導電性重合体の有効内部表面積が大きいことにより、重合体が平滑な白金電極の場合より15ミクロン厚い場合に、単位投影面積当たり約104倍を超える電荷が得られる。有用な重合体はポリ-3-メチルチオフェンを含む。それは大きな容量 (t 9 × 10² F / cm²) を有し、大きな電位範囲にわたり電荷と電位との間の直線関係を示し、高い周波数において作動することができ、水性

電解液中で耐久力がある。コンデンサーは太陽エネルギー用の貯蔵デバイスとして用いる程に十分大きく、或は集積回路に入れる程に十分小さく加工することができる。放電速度は十分に高くデバイスにカーバッテリーとして有用なものにし、かつ繰返し100X放電及び再充電することができるという利点を有する。

更に別の実施態様は、マイクロ電極を個々にチオフェン又はチオフェンの誘導体から形成した重合体等の材料で誘導化して作る極めて安定な、応答の早いエレクトロクロミックデバイスであり、電極を10,000オングストローム程に近く置【ことによって高い分解能が達成される。慣用のマスキング及び写真製版技法を用いてデバイスを加工してマイクロ電極を形成する。重合体の電気化学的付着を行う【導電性重合体によって接続されない個々にアドレス可能な重合体被覆マイクロ電極とする。次いで、重合体被覆マイクロ電極を電解液に接触させ、かつ対向電極と透明なガラス板を入れてデバイスを完成する。

【発明の詳細な説明】

本発明は、個々に接触させることができ、かついし学的及び/又は電気的信号に応答する特定の性質を有する電気活性な重合体を用いて独立に機能化することのできる1つ又はそれ以上の電極から成る分子ベースのマイクロエレクトロケミカルデバイスである。1群の電気活性な重合体の例は、還元する場合に絶縁性でありかつ酸化する場合に導電性であるレドックス重合体である。

代表的なマイクロ電極は小さく、幅2~5ミクロン×長さ50~150ミクロン×厚さQ、f~0.15ミクロン程度であるが、一層小さい電極を利用することができ、かつ不活性な導電性材料、例えば金、銀、パラジウム、金-白金、金-パラジウム又は電気化学的に不活性なその他の金属で作る。高エネルギー密度のコンデンサー等のデバイスの内のいくつかにおいて一層大きな電極が用いられる。導体は不活性基板上に容易に付着されるべきであり、電気抵抗が小さく、基板への接着性が良好で、安定であり、かつ機能化され得べきである。

マイクロエレクトロケミカルデバイス用の好ましい基板は、(100) Si の上に厚さ4500~10,000オングストロームのSiO₂層を成長させて作る酸化ケイ素ウェハーである。本発明に従ってケイ素ウェハー上に作るデバイスは、現在入手し得るソリッドステートのマイクロエレクトロニクスデバイス(それらの内のほとんどはまたケイ素ウェハー上に作られる)に容易に組込むことができる。

当分野の当業者に知られている種々の群の重合体が発明で用いるのに適している。かかる重合体についての要件は、個々の電極に電気化学的に付着させて重合させることができ、かつ電気化学的に検出し得る方法で可逆的に信号に応答し得るということである。このよ5な材料はニ-、ジ-、バード (A、J、Bard) (

マーセルデッカー (Marcel Dekker)、N、Y、f 984) 編集による「エレクトロアナリテカルケミストリー (Electroanalytical Chemistry J、13巻中にアル、ダブリュ、マリー (K、WoMurray) が記載している。

本発明において使用するのに適した電気化学的に重合可能な材料はレドックス重合体を含む。このような重合体の例はポリピロール、ポリアニリン、ポリ-N-メチルピロール、ポリチオフェン、ポリ-3-メチルチオフェン及びその他のチオフェン84体の重合体、ポリビニルフェロセン (ポリビニルジシクロペンタジエニロン) テアル。

スチレン及びビニル芳香族誘導体、例えばビニルピリジン、ビニル、2, 2'-ジピリジン及びこれらの誘導体の金属錯体もまた、電気化学的に重合させることができ、かつ酵素等の生物学的に活性な薬剤及びリチウム、カルシウム等のイオンと錯化するアイオノホア (ionophore) を含む多数の試薬で誘導体できるので、有用である。

本発明において有用なその他の誘導体はエレクトロクロミック材料であることが知られているレドックス重合体、エレクトロクロミック反応の結果として色を変える化合物を含む。このような材料の例はポリビニルフェロセン、ポリニトロスチレン、ピオロゲン、チオフェン又はチオフェン誘導体の重合体である。米国特許4, 473, 695号及び同4, 459, 302号 (該米国特許の教示内容を本明細書中に援用する) にライドン (Wrighton) 等が記載するピオロゲンは、4, 4'-ビピリジニウムから形成する化合物であり、重合かつ共有結合させ得るか或は別の方法で電極の表面に閉じ込め得る。ジアルキル-4, 4'-ビピリジニウムジカチオン及び関連のアニオン、ジクロライド、ジクロライド又はジ-アイオダイド等のピオロゲンは、酸化又は還元されて対比色を形成する。ピオロゲンの各単量体単位は2+の電荷を有し、これは2個のハライド対イオンの存在において釣り合わされるので、対イオンはPtCl₆等の錯イオンに代えることができ、次いでこれを還元してよく分散された状態の埋封元素Pt(0)を生じ得る。また、ヒドロゲナーゼ等の酵素をレドックス重合体に又は該重合体の全体にわたって固定してレドックス重合体と酵素基体とを平衡させる。置換ピオロゲンは水性電解液からの水素の7オトジェネレーションに、金属含有高分子を還元するのに、電解槽におけるP-型ケイ素光電陰極に有用である。

第19a及び19b図はポリ-3-メチルチオフェンの光学的性質を300~800 nmの範囲で印加電位の関数として示す。還元物質は490 nmに吸収極大を有し、かつ酸化物質は750 nmに吸収極大を有する。光学密度の変化は重合体のポテンシャルが変化するにつれ

て起きる抵抗の変化と平行する。ポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタの場合、近紫外/VIS

300~800 nmにおける光学的スペクトル変化は、第1b図に示すように電位を対SCE約+0.3~+1.0Vの間で変える際に大きい。追加のスペクトル変化は、電極電位を対SCE + D、8 V正に移動させるにつれて近赤外領域、800~1500 nmにおいて起きるが、近赤外スペクトル変化は明確な吸収バンドを示さない。

本発明を更に以下の例によって示すが、発明は以下の例に制限されない。ポリピロール、ポリ-N-メチルピロール、ポリ-3-メチルチオフェン及びポリアニリンベースのデバイスを以下に略述した手順に従い、変形を最小にして作った。

マイクロ電極アレイの製造

マイクロ電極アレイはマサチューセツト・インスティテュート・オブ・テクノロジーの材料科学・エンジニアリングセンターのマイクロエレクトロニクス・ラボラトリーで製造された。このマイクロエレクトロニクス・ラボラトリーはクラス100のクリーンルームを有し、かつシリコンチップのようなソリッド・ステート・マイクロエレクトロニックデバイスの製造に対する特別の要件を腐たす設備を有する。

2マスクプロセスが設計された。第1のマスクは金属のリフトオフ操作のために形成され、マイクロ電極、リード、および接点パッドを形成した。

第2のマスクは50ないし140ミクロンの長さのマイクロ電極および接点パッドを露出させたままにしてホトレジスト被膜をパターン化するために形成された。

マイクロ電極アレイはDEC-20のヒューレット・バラカード・モデル2 (S48Aグラフィックス端末で計算機利用設計プログラムHPEDITを使用して設計された。この設計ファイルはカルテック・インターミディエート・フォーム (CIF) に変換された。このCIFファイルはマン・コンパチブルコードに変換されて磁気テープに記録された。写真印刷用マスクがジャイレックス・モデル1005Aパターン・ジェネレータを使用して磁気テープのファイルからつくられた。E-に5"×5"×10901の超平坦高分解能ガラスエマルジョンプレートがこの写真印刷用マスクを作るために使用された。エマルジョンプレートは暗視野プロセスによって現像された。

ワーカー・コーボレイションから入手した直径2インチ、厚さ0.011インチ、(100)配向のp-Siウェハがマイクロ電極アレイを製造する基板として使用された。このシリコンウェハはクラス100クリーンルームにおいて層気流フード内でRCA洗浄された。ウェハは6容量%のH₂O₂水と14容:1XのM₂、水との混合温水溶液に浸漬され、脱イオン水で10:1

Vc希釈したフッ化水素酸で短時間エツチングされ、6容量%のH₂O₂水と14容量%のHClとの混合温溶液に浸漬され、脱イオン水(14MΩ・cmより大きな抵抗)ですすぎ洗いされ、そして遠心脱水、乾燥された。清浄にされたウェハは直ちKH2のもとで1100℃の酸化管状炉内へ装入された。乾燥/湿潤/乾燥/アニールの酸化サイクルが4500オングストロームの厚さの熱酸化物層を成長させるために使用された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、11850オングストロームの厚さの熱酸化物を成長させるために乾燥酸化

サイクルが使用された。酸化物の厚さはゲルドナーモデルL117楕円偏光計(エリブソメータ)を使用して測定された。酸化されたウェハは直ちに写真印刷段に移された。各酸化されたウェハはヘキサメチルジシラザンを流し塗りされ、6000回転/分で20秒の間回転された。1ゴのマクダーミッド・ウルトラマツクPR-914ポジティブ形ホトレジストが各ウェハ上につけられた。ホトレジストで被覆されたウェハは4000回転/分で30秒の間回転され、次に90℃で35分間予焼成された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、11R1のシブレイ1470ポジティブ形ホトレジストが各ウェハにつけられ、6000回転/分で30秒の間回転された。次に、被覆されたウェハは90℃で25分間予焼成された。

ジー・シー・エイ・マン4800DSWウェハ・ステッパーがホトレジストを露光するために使用された。このマン・ウェハ・ステッパーは光源として350W水銀アークランプの405nmラインを使用する。マスク像は投影焼付けにおいて5:1に縮小される。1850秒の露光時間が使用され、ホトレジストは脱イオン水で1=1に希釈されたマクダーミッド・ウルトラマツクMP-62において60秒現像された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、ウェハは12秒の間露光され、脱イオン水で1:1に希釈されたシブレイ312現像剤で60秒現像された。現像されたウェハは平面酸素エツチング室において20ミリの酸素の75~100Wの前送りパワーで15秒の間洗浄された。

2層金属化が行なわれた。MRC8+520スパッターリング・システムがマイクロ電極アレイを作成する際に使用された。ポリアニリン基材トライオードにおいて使用されたウェハの2層金属化はNRC3117電子ビーム蒸着システムにおいて実行された。ウェハはクロムで新しく被覆された石英板上に置かれた。ウェハは5ミリのアルゴンプラズマ中で50Wの前送りパワーで2分間バックスパッタされた。クロムは50Wの前送りパワーでスパッタされてクロムの層を形成した。

ウェハ上の層は200オングストロームの厚さであった。ポリアニリン基材トライオードにおける層は50オングストロームの厚さであった。その後金が50Wの前送

りパワーでスパッタされ、1000オングストロームの厚さの金の層を形成した。クロムは金に幻する接着層として働く。ポリアニリン基材デバイスに使用されたウェハのクロムと金を組合せた厚さはデクタク■表面プロフィール測定装置で測定した結果1052オングストロームであった。

この点で、クロム/金はマイクロ電極、リード、および接点パッドを形成すべきであった領域においてのみ5i o 2基体と直接接触しており、他のすべての領域においてはホトレジスト上であった。

ホトレジスト上のクロム/金はリフト・オフ操作によって除去された。すなわち、金属化ウェハは軟焼酸ポジティブ形ホトレジストが溶解し得る暖かいアセトン中に75分間、ただしポリアニリン基材トライオードに使用されたウェハは5分間、浸漬された。使用されたウェハはアセトン中で短時間超音波処理され、マイクロ電極間の金属を除去し、乾燥され、そして【平面状酸素プラズマエツチング室で50ミリの酸素の200Wの前送りパワーで60秒の間残っているホトレジストを除去した。ポリアニリン基材トライオードに使用されたウェハは70psiのN2とともにバツシエ空気ブラシからのアセトンによりブラストされ、アセトン中で30分間超音波処理され、そして乾燥する前に7セトンおよびメタノールですすぎ洗いされた。

その後ウェハは6容量パーセントのH₂O₂水と14容量パーセントのNH₅水との混合温溶液内で洗浄され、脱イオン水(14MΩ・cmより大きい)ですすぎ洗いされ、そして遠心脱水、乾燥された。次にウェハはホトレジスト回転被覆プロセスを繰返す前に、40分間180℃で焼成された。

ウェハは再び90℃で25分間予焼成され、カール・サス・アメリカ・インコーポレイテッド・モデル505アライナーで11秒の間暗視野マスクを用いて露光された。ホトレジストはボンドパッドおよびマイクロ電極ワイヤのブレイを露光するために脱イオン水で1:1に希釈されたシブレイ312現像剤で現像された。露光された領域は酸素プラズマエツチング室において75~100Wで1分間の間残っているホトレジストを除去された。残りのホトレジストは180℃で15時間の間硬(焼成)された。

その後ウェハはホトレジスト回転被覆プロセスを繰返す前に40分間180℃で焼成された。ウェハは再び90℃で25分間予焼成され、次にカール・サス・アメリカ・インコーポレイテッド・モデル505アライナーで11秒の間暗視野マスクを使用して露光された。ホトレジストはボンドパッドおよびマイクロ電極ワイヤのアレイを露光するために脱イオン水で1:1に希釈されたシブレイ312現像剤で現像された。露光された領域は酸素プラズマエツチング室において75~100Wで1分間の間残っているホトレジストを除去された。残りのホ

レジストは180℃で15時間の間硬く焼成された。個々のゲイ(チップ)はスクライブされ、分離した。チップはハイツル・コーポレーションのエポキシ・ハッチ0151クリアを備えたテキサス・インスツルメンツのTO-5ヘッダーに取付けられた。メカーEI・インダストリー・モデルNU-827Au ボール超音波ワイヤボンダーがチップからTO-5ヘッダーにワイヤボンディングを行なうために使用された。リード、ボンディングパッド、ワイヤボンディング、およびヘッダーはエポキシ・ハッチ0151でカプセル化された。ヘッダーはTO-5ソケットを介して外部ワイヤに接続された。外部ワイヤはガラス管に収容された。ヘッダーはガラス管の末端において熱収縮チューブおよびハイソル・コーポレーションのエポキシ・ハッチ1Cホワイトエポキシで封止された。

マイクロ電極ブレイとして使用する前に、アレイはこのアレイの種々の電極間の漏れ電流を確定するためにテストされた。使用可能であると特徴付けられたアレイは任意の2つの電極間の測定抵抗値が余分の電気活性種を含まない非水性電解溶液において109Ωより大きい。実験に使用する前にマイクロ電極アレイはさらに、マイクロ電極が予期された応答(レスポンス)を与えることを確定するため、101-1ニールのKs (Fe (cN) 6) および101モルの4 (Fe (α) 6) を含む、またはこれに(Ru (NH₃)₄) Cl₂を含む水性電解溶液でテストされた。代表的にはN₂を発生させる負の電位変動が金の表面をFe (cN) 63- / 4-またはRu (NH₃)₆ 3+/2+レドックスカップルに良好な電気化学的応答を与えるよ5に十分に浄化した。電気的測定のために使用された電解質はN₂O溶媒中のQ、1モ/1/f) NaClO₄、α5モルのNaHSO₃、またはCH₃CN溶媒中の11L1モルの1:n-Bu₄N) ClO₂であった。

電気化学的実験の大部分はバイン・モデルRDE3バイポテンシオスタットおよびポテンシャルプログラマを使用して実行された。2つのマイクロ電極が能動電位制御下にあり、第3のマイクロ電極が探査されるべきであった場合には、バイン・モデルRDE3とともにPARモデル363ポテンシオスタット/ガルバノスタットが使用された。すべての電位は水性飽和カロメル基準電極(SCE) Kに関して制御された。代表的には、電気化学的測定はN₂またはArのもとで25℃において遂行された。

ポリアニリン基材トライオードの場合には、電気化学的実験の大部分はバイン・モデルRDE4バイポテンシオスタットおよびポテンシャルプログラマを使用して行なわれた。単一のポテンシオスタットのみが必要であった若干の場合には、PARモデル173ポテンシオスタット/ガルノクノスタットおよびPARモデル175ユニ

バーサルプログラマが使用された。電位ステップ実験はレコーダとしてテクトロニクス・タイプ564Bストレージ・オシロスコープを備えたRDE4を使用して遂行された。

マイクロ電極の誘導化

ポリピロールまたはポリ-N-メチルピロールを基材とするデバイスの場合、金マイクロ電極は、CH₃CN / 1 M (n-Bu₄N) ClO₂中で25~50mMピロールまたはN-メチルピロールを酸化することにより機能化した。ポリピロールは+0.8V vs SCEで付着し、ポリ-N-メチルピロールは+0.2V vs SCEで付着した。重合体の付着は、一定量の電荷を通した後誘導化溶液からブレイを除去することにより制御された態様で行なうことができる。電極は、次いで重合体の被覆を評価し、かつ重合体が2以上の電極を被覆しそれらの間に「接続」が生じたか否かを決定するため、CH₃CN 10、1 M (n-Bu₄N) ClO₄中における周期的電圧電流測定により試験した。マイクロ電極ブレイとして使用するに先立ち、ポリアニリン基材のトライオードに使用されるデバイスの各マイクロ電極の線は、デバイス上の他のいずれの線とも短絡していないことを確かめるためオームメータで試験した。次に、マイクロ電極は、Q、OI M Ru (NH₃)₄⁺ / 0.1 M NaN₃、/ H₂O中で周期的ボルタモグラムを動作させることにより試験した。マイクロ電極は、pH1の[L5MNaHSO₄ / H₂O中において攪拌された[L44Mアニリン溶液の酸化により誘導化した。ポリアニリンは、+0.9V vs SCEで付着した。ついで、重合体の被覆を評価し、かつ重合体が2以上の電極を被覆しその間に接続が生じたかどうかを決定するため、pH1の0.5 M NaH₂PO₄中で周期的電圧電流測定により電極を試験した。ポリアニリンの厚さを周期的な電圧電流レスポンスおよび陽極付着において通された電荷に正確に関係づけるため、同じ手法により巨視的金電極をポリアニリンで誘導化した。代表的には、露出された全表面にポリアニリンを付着する前に金7ラグの一部をグリースで被覆した。次いで、CH₂Cl₂でグリースを除去し、金からポリアニリンへの十分に輪郭を定められたステップを賦与した。

ポリ-N-メチルチオフェンを、マイクロ電極表面上に約50ミクロン長、1~2ミクロン幅、0.1ミクロンの高さで成長させ、CH₃CN / 0.1 M (n-Bu₄N) ClO₄溶液中で3-メチルチオフェンを酸化することにより分離させた。代表的な手法は、50mM 5-メチルチオフェンの存在下において0.0V ~ +0.8V vs SCE間において誘導化されるべき電極の電位を200mV/Sで循環させることを含む。付着された重合体は、約+0.7V vs SCEにピークを有する周期的電圧電流波を示す。

これは、付着された重合体の量を測定するのに使用できる。マイクロ電極アレイを誘導化するに際しては、誘導化されるべき電極のみが循環され、誘導化されるべきでない電極は、負電位 $-tOVvs$ 、SCEに保持され、ポリ-3-メチルチオフェンの成長を防ぐ。

重合体を基材としたトランジスタ

1対の重合体接続マイクロ電極は、トランジスタとして機能する。こへで、トランジスタは、化学的および電気的信号により抵抗を調節できる物質として定義される。所与の電位差 vDK における2つのマイクロ電極間の電流は、電極を電氣的に接続するポリマのゲート電位 vG の関数として変わる。電極の一方は「ソース」と見なされ、他方は「ドレイン」と見なされ、そしてソースは、デバイスが電気信号を増幅するのに使用されるとき「ゲート」としての溶液に比較される。

電極を密接的に、代表的には約 $\alpha 1 \sim 2$ ミクロンに離開することは、特別の特性をもつ電氣的活性の重合体の使用と相俟ってトランジスタ様デバイスの機能にきわめて重要である。最小の電極間スペースが技術的に実現されることが好ましい。

小さい電極間スペースは、高電流密度を可能にする。マイクロ電極間の距離が増大すると、出力は減じ「雑音」が増大する。電流の方向、 pH の変化のような化学的信号に応答する能力、応答速度、応答の度合、エネルギーの蓄積量および他の電極対を干渉なしに密接して配置できる能力は、重合体の選択、付着、分離度合および量に起因する。

ポリピロールおよびポリ-N-メチルピロールの場合、酸化物質は電子的導電体であり、その導電率は、重合体のレドックス状態に依存して 10^{10} 以上変わる。レドックス状態にしたがって導電率に非常に大きな差が生ずる結果、ポリマが還元されていて絶縁性のところで一方のマイクロ電極がある電位に保持されており、他方が重合体が酸化されていて導通状態にあるところである電位に保持されていると、接続する重合体の非常に短い長さ部分に電位降下が起こり得る。例えば、ポリピロールは約 $-0.4Vvs$ 、SCE電位で絶縁性であるが、ポリピロールが耐久性である正の電位までの正電位で導電性となる。 $G(3G(\text{CLIM}(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ で測定されるポリピロールおよびポリ-N-メチルピロールの酸化重合体の実際の導電率は、約 $10^{-2}\Omega-1.0dl$ および $10^{-4} \sim 10^5\Omega-1.0dl$ である。

重合体が酸化に起因して鋭い導電率の変化を示す電位は、スレッシュホールド電位 VT である。 VT は、異なる単量体または異なるレドックス重合体を使用し重合体が「見る」媒体を変えることにより操作できる。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスのような重合体基材のデバイスにおいては、ポリマは、その導電率が電位に依存して 10^8 より大きく変わるから

、ソリッドステート電界効果トランジスタのチャンネルに類似する。電気信号は、 $10Hz$ の周波数にてポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタにより、約 1000 倍の倍率で増幅できる。電気信号の場合、ゲート電圧が負であると、「チャンネル」は閉成され、マイクロ電極間に $10^7\Omega$ 以上の抵抗が生ずる。

ゲート電圧が正であると、「チャンネル」は開放され、マイクロ電極間の抵抗は $10^2\Omega$ となる。化学的信号の場合、還元剤がチャンネルを開成するよ5に働き（重合体の抵抗はやはり $10^{10}\Omega$ 以上）、酸化剤が「チャンネル」を開放する（重合体の抵抗は約 $10^2\Omega$ である）。

第2図に示されるように、分子に基づくトランジスタ22は、ポリピロール24で誘導化され 14 ミクロンだけ分離された3つの金マイクロ電極により作られる。ポリピロールの代表的被覆は、露出される金の $ClrL2$ 当り 10^{-7} モルであり、個々のマイクロ電極は電氣的に接続される。マイクロ電極は、従来のソリッドステートトランジスタにおけると同様に、ドレイン26、ゲート28およびソース30に対応するように線接続される。

デバイスの特性は、電解液 $G早: N / o, 1M$ [$: n-Bu_4N: ClO_4$]にデバイスを浸漬し、種々の固定ゲート電位36、 VG にてソースおよびドレイン間の電圧34、 VD の関数としてソース30およびドレイン26間の電流32を測定することにより特徴づけられる。結果は第3図に示されている。

VD が $0.5v$ 以下の値の場合、 vG が負電位に保持されるとき、デバイスはオフとなる。負電位ではポリピロールは絶縁性であることが予測され、 ID は小さい。 vG がポリピロールの酸化電位、約 $-0.2Vvs$ 、SCEより正の電位に移ると、デバイスはターンオンし、 VD の適当な値に対して、より ID に対してかなりの定常状態値が観察できる。

マイクロ電極の間隔が狭いと、 VD が相当大きく VG がスレッシュホールド 71 以上であると、ソース30およびドレイン26間に容易に測定可能な電流が流れる。 VT すなわちデバイスがターンオンし始めるゲート電位は、ポリピロールのレドックス電位に概ね等しい。 VT より正の VG に対して、よりの値は VD の所与の値で増大するが、これは酸化の程度が増大することに起因する導電率の増大と一致した態様で行なわれる。 $+1.5Vvs$ 。

SCEに等しいかそれ以上の VG の十分に正の値では、 ID は、 VD の所与の値にて vG のより正への移動に対して不感知となるが、これは、マイクロ電極アレイ上に被覆された酸化ポリピロールの抵抗の測定値と一致する結果である。ソース30/重合体24およびドレイン26/重合体24界面における電気化学的反応を最小にするため、小範囲の VD 値($0 \sim 0.2V$)が使用される

このデバイスに関してVDが0.2Vに等しいときIDの最大定常状態値を得るには、 10^{-7} Cの電荷分が必要とされる。このデバイスで達成されるIDの値は $4 \times 10^{-5} \text{ C/S}$ である。この結果から、小電気信号がソリッドステートトランジスタで再現的に増幅できるとはy同じ方法で、ゲートマイクロ電極に入力される小信号が増幅できることは明らかである。

例えば、Hewlett packard 高圧液体クロマトグラフの流出液に配置されたポリ-3-メチルチオフェンを基材とする電気化学的トランジスタは、自動注入器により糸に導入される化学的酸化剤または還元剤に10 応答して再現的にターンオン・オフされる。再現性のある反復的な化学的信号を、i (ewlett packard HP L Cの流出液にポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタを配することにより該トランジスタに供給した。自動注入器を使用して、酸化剤に2 D r c l 6] または還元剤に4 (Fe (CN) 6' lのサンプルを水性電解液流中に注入した。溶液電位対時間を測定するため、巨視的p t 電極を指示電極として使用した。第20図は、水性電解液における2 I r C l 6の6回の注入に対するポリ-3-メチルチオフェンに基づくトランジスタの応答を示す。試験は30時間継続して再現性は不変であった。デバイスは、酸化剤I r C l 6"。

$E'' (I r C l 6' - 3-) = + [168 \text{ Vva} , S C E$ ニよりターンオンされた。この例において、溶媒または電解液におけるある種の還元剤のバックグラウンド不純物レベルは、デバイスをスイッチオフするのに明らかに十分である。他方、I r C l 6' - およびFe (CN) 6' - の反復的な交互の注入は、多数回の注入器でわたり再現性の損失を伴わず迅速なターンオン/ターンオフサイクルの可能性を示した。

I r C l 6' - 試験において、注入された酸化当量の数1 4 X 10⁻⁷ モルであり、各注入に対するIDVS、時間プロットの積分は、ソースおよびドレイン間をほんの7.5 X 10⁻⁷ モルの電子しか通過していないことを示している。他方、実際重合体の表面に達するI r c l 6' - の量は、実験に使用される構造体に起因して注入された全I r C l 6' - のほんの小部分にすぎない。第20図のデータを得るのに使用される8電極アレイの1対の「裸」電極は、重合体を基材とするトランジスタの表面にて利用可能なI r C l 6' - の量を決定するのに使用できる。

測定は、I r C l 6" (4 X 10⁻⁷ モル) を注入し、(LOV vs、SCE) 保持される裸電極にてI r C l 6' - からI r C l 5-への還元に対応する電流を測定するに

とを含む。還元電流対時間プロットの積分、12 X 10⁻⁸ Cは、I r C l 6' - の3.2 X 10⁻⁷ ± 2

0 X モルが各注入で還元されることを示している。これは、注入されたI r C l 6' - の約8 X 10⁻⁵ %しか実際にはトランジスタに達していないことを意味する。かくして、化学的信号の増幅は、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスを使用すると2 X 10⁻⁷ を越すことができる。トランジスタの表面に来る酸化剤の部分が8 X 10⁻⁷ %であると仮定すると、デバイスは8 X 10⁻⁷ モルの酸化剤に10 応答することが示された。この注入の場合、2つの裸電極におけるI r C l 6' - からI r (' 1' - への還元は、入手可能な装置では検出できなかった。付着されるポリ-3-メチルチオフェンは、普通、それを完全にターンオンするため約10⁻¹² モルの酸化当量を要求する量で使用されるが、10⁻³ 以下の小部分でより容易に測定可能な変化を与えることができる。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスは、ガス相ならびに液体電解液における酸化剤または還元剤の濃度の変化を検出するの10 忙使用できる。例えば、デバイスは、アルゴンのような不活性ガス中の工、の非常に低レベルを検出するのに使用できる。第21図は、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスをアルゴンの流動流中に配置したものが、ガス相における少量の酸化剤I 2 の注入に極端に迅速に可逆的に応答することを示している。

すべての重合体を基材とするデバイスが高周波数で動作することはできない。例えば、500 mV/Sに及ぶスイープ速度では、5 mV / Sの低スイープ速度でマイクロ電極を接続するポリビニルフェロセンのような普通の低電導率レドックスポリマは、2つのマイクロ電極が接続されていないかのように振舞う。一緒に駆動されるAおよびBに対10 する周期的ボルタモグラムの面積は、AおよびBだけに対する面積の総和となろう。定常状態電流-電圧データは、電荷が1つのマイクロ電極から重合体で接続された第2のマイクロ電極に通じ、重合体の抵抗を重合体の電位の関数として評価できることを示している。2つのマイクロ電極を被覆するポリ-3-メチルチオフェンから少量の電荷を除去すると、導電率が著しく増大する。ポリ-3-メチルチオフェンで接続された2つのマイクロ電極間の抵抗は、α 0 ■ から + α 8 VVS、への電位の変化で8桁以上衰える。

CH3 a I J 10. 1 MC n-Bu 4 N) C l 0 4 中における隣接する非訪導化マイクロ電極間の「抵抗」は10 10 Ωより大きい。第22および23におけるデータは、CH, CN / (L I M [n-Bu 4 N] C l 0 4 におけるデバイスに対するものである。同様の抵抗対電位プロットが、pH=1~9; α I M L I C l 0 4 または α I M Na C l 0 4 または α I M H C l 0 4 の水性電解液で見出される。- α 2 Vvs、SCEにおける最大抵抗は、G甲N / Q、 1 M I : n-Bu 4 N) C l 0 4 中のデバイスに対する

と同様ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスに対して約 $8 \times 10^7 \Omega$ である。水性電解液中における最低抵抗は印、CN中におけると嫌y同じで約 $10^2 \Omega$ である。H₂O中におけるnon-parad a i c 法に対する電位「窓」は、H₂Oに対する小分解電位に起因して α 、CNにおけるよりかなり小さい。電位の変化に関するポリ-3-メチルチオフェン内の抵抗変化は、正の限界が α (CNにおいて+4 V v s、SCEより小さくH、Oにおいて+O、8 V v s、SCEより小さければ可逆的であると注意するのが重要である。これより正の電位は、ポリ-3-メチルチオフェンの不可逆的な酸化性の劣化を生ずる。

ポリ-3-メチルチオフェンは、C) (3 c N / (n - B u 4 N :) C l O 4 中のポリピロールに対して見出された最大導電率に比し、約1桁優れた最大導電率を有し、導電率の総変化は所与の電位変化に対してより大きい。ポリピロールは、ポリ-3-メチルチオフェンに対して見出されたほど低い導電率まで駆動するのが難しい。ポリ-3-メチルチオフェンの最大導電率は、 $10^2 \Omega - 1 d 1$ と求められる。ポリ-3-メチルチオフェンの光学的特性、充電特性および抵抗特性の電位依存性については相関がある。

定性的に、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタデバイスの特性は、ポリピロールを基材とするデバイスの特性類似している。

しかしながら、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスの3つの特徴は特に印象的である。まず、ポリ-3-メチルチオフェンは広い電位領域にわたり丈夫であり、水性溶液においても丈夫である。第2により対VGプロットの最大傾斜すなわち

なわちゲート幅の単位■当り $120 m 3$ 。ソリッドステートデバイスでは、電界効果トランジスタ(FET)のソースおよびドレイン間の距離はゲート長であるが、この用語に依ると、ID対VGプロットの傾斜は相互コンダクタンスと称される。

相互コンダクタンスは、ゲート長が 1400 オングストロームである場合従来形式のSi/SiO₂/金属FET (Si MOSFET) の場合、ゲート幅の単位■当り $270 m S$ である。ポリ-3-メチルチオフェントランジスタの例において、ゲート長は 12 ミクロンであり、これはマイクロ電極間の距離である。重合体を基材とするデバイスの相互コンダクタンスは、マイクロ電極間の距離がより小さければ大きくなる。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスの第3の重要性は、よりの大きな最大値である。11)の代表的な最大値は、 $V_G = 0.2 V$ で約 $1 m A$ であり、ポリピロールまたはポリアニリンを基材とするトランジスタデバイスよりかなり大きい。11)の大きな最大値は、ポリ-3-メチルチオフェンが優れた導電率を有することに起因する。大きな相互コンダクタンスは、重合体の

電気化学的電位が負電位から正電位へ動(場合導電率の増大が比較的錆いことに起因する。

本発明のトランジスタ様デバイスと従来のトランジスタ間には2つの大きな差異がある。第1の差異は、従来形式のMOSFETのチャンネルの太さが、重合体の太さよりもずっと小さいことである。この結果、マイクロ電気化学的デバイスをターンオンするのに比較的多量の電荷を必要とすることとなる。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスを完全にターンオンするには、重合体から単位c R 2 当り $10-7$ モルのe⁻が引き出されなければならない。絶対的な値では、デバイスを実質的にターンオンするのに約 $10-11$ モルのe⁻が引き出されなければならない。Si MOSFETは、ゲート面積の単位c F I L 2 当り約 $10-12$ モルのe⁻でターンオンできる。第2の差異は、チャンネル物質として導電性重合体のようなレドックス重合体を使用すると、デバイスをターンオンするに必要なとされる電荷がイオン種の重合体中への移動と関連することである。ポリ-3-メチルチオフェンの絶縁性から導電性への電気化学的変換は化学的な変化に関係するが、ソリッドステートFETのソースおよびドレイン間における電流の変化は、イオンの移動ではなく容量性電荷の移動の結果である。この結果、重合体デバイスのターンオン/ターンオフの速度は、ソリッドステートデバイスの場合よりも緩速であり、マイクロ電気化学的デバイスの動作の周波数は、酸化/還元時間により制限されるととなる。数十ミクロンの厚さのレドックス重合体は、約 $10 Hz$ の周波数にて酸化および還元状態間で電気化学的に駆動された。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするマイクロ電気化学的トランジスタは、1秒時間スケールで迅速にターンオンオフできる。ポリ-3-メチルチオフェンの例の場合、デバイスは、v G を Q、O v から + O、9 v v S、SCEに変えると $20-50$ ミリ秒内でターンオンされ、またv G を + $\alpha 9 v$ から Q、O V v s、SCE秒に変えて $2 Q m s$ 内でターンオフされる。負限界Q、O V、正限界= + Q、9 V v s、5 C E (7) 正弦変化のv G を $10 Hz$ で加えると、ポリ-3-メチルチオフェンに基づくトランジスタの場合、相当の電力利得を実現できることが分る。かへる条件下において、最大ゲート電流は約 1 マイクロアンペアであり、他方V D = c L 2 v における最大よりは約 $1 m A$ である。これらの条件下において、 $10 Hz$ および $100 Hz$ 間において電力増幅の相当の損失が生ずる。デバイスが、+ $\alpha 4$ ■および+ $\alpha 9 V v s$ 、SCE間において正弦的VGで駆動されると、デバイスが+ O、4 ■で部分的にオンとなるため応答はより良好である。 $10 Hz$ では約 1000 の電力増幅が得られる。しかして、ゲート回路の電力は、O、O V (完全オフ)および+ (L 9 V v s、5 C E (完全オン)間の電位スイープにおいて通される電荷と関連される。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするマイクロ電気化学的トランジスタは、0-12の広範囲のpHの水性電解液に耐え得る。Q、1VのVDおよび $V_{fi} = +CL5V$ 、SCEで、6時間にわたりほとんど一定で大きなIDが得られる。6時間の間、約15Cの電荷が各電極/重合体界面を通過する。これは約 $15 \times 10^6 / cm^2$ に対応する。デバイスは、その特性に変化を伴うことなく数千回のオン-オフサイクルを受けることが分った。

触媒処理重合体を基材とするセンサ

重合体は、関係のあるレオドックス築材と平衡する貴金属または酵素のような触媒を含むことにより化学的に誘導化できる。例えば、PtCl₄²⁻、またはPdCl₄²⁻またはPtCl₆³⁻のような他の還元可能な貴金属塩は、重合体マトリックス上または内に金属を付着するように反応し得る。技術に精通したものに周知の他の錯体も、同じ結果を達成するのに使用できよう。寸法約200オングストロームの金属粒子の数は、重合体マトリックスが、電位の変化に関して相当の導電率の変化を示し続けるように制限されねばならない。酵素は、重合体マトリックスに接合してもよい。本発明に有用な触媒としては、特別のものおよび関係のあるレオドックス築材に測定可能な変化をもたらすものがある。有用な酵素の1例は、重合体をグルコース/酸素系と平衡させるグルコースオキシダーゼである。

白金触媒処理ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスを、重合体マトリックスに高度に分散された形式の埋め込まれた元素Pt(0)を生ずるようPtCl₆³⁻を還元することによって構成した。白金は、電解液内の水素または酸素の濃度の変化にตอบสนองして重合体の導電率の変化を誘起する機構を提供する。Fig 24は、VDが0.2Vのとき、1M HClO₄/H₂O内における1気圧0.2ノ(2の交替的切替えにตอบสนองするポリ-3-メチルチオフェン-Pt)ランジスタに対するドレイン電流を示すグラフである。

第25図は、デバイスがCl⁻、CN⁻(線a)または水性電解液(線b、pt付着前;線c、pt付着後)のいずれにあって、重合体マトリックス中におけるPtの分散が、所与のゲート電位にて導電率に実質的な影響を及ぼさないことを示している。

ポリ-3-メチルチオフェン-Pt)ランジスタは、第26図に示されるように通気溶液内においてpHセンサとして使用できる。第27図に示されるように、pHの変化に対する応答時間は極めて迅速であり(約数秒)、そしてこれは重要である。この応答は、第28図に示されるように、きわめて再現性があり、長時間にわたり安定である。

複数重合体を基材とするセンサ

第43図に示されるように、SiO₂-Sを基板42上に2つのマイクロ電極アレイを使用して分子に基づ

<pHセンサ40を製造することができる。

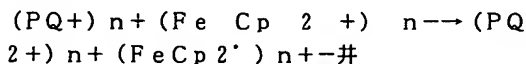
2つの金マイクロ電極44、45を、それぞれポリビオロゲン46 (PO"/")nおよびポリビニルフェロセン48 (GeCp2+70)nで被覆し、ついでポリキノ(Q/QH2)nのような異なるpH依存性のレドックス電位を有する他の重合体50で被覆する。後者の物質のレオドックス電位は、高pHでポリビオロゲンのレドックス電位より上であり、低pHでポリビオロゲンおよびポリビニルフェロセンのレオドックス電位の間にある。

pHの変化は、増幅されるべき信号として働く。

pHの変動は、固定電位差の2つの金電極間を通る電流に変動をもたらす。この場合、ビオロゲン被覆の電極に負リードが接続されている。第4b図に示されるように、pHの変更は重合体50のレドックス電位を変える。低いpHは、重合体50を還元するのを容易にする動きをする。ポリビオロゲン被覆金マイクロ電極44に負リードが取り付けられ、ポリビニルフェロセン被覆金マイクロ電極45に正リードが接続されており、ポリキノのレドックス電位がソース44およびドレイン45を被覆する2種のポリマ46および50のレドックス電位置くあると、ソース44とドレイン45間に電流が流れる。固定電位差では、2つのマイクロ電極44および45間を流れる電流は、重合体50と接触する溶液のpHに依存するはずである。

重合体を基材とするダイオード

本発明にしたがって製造された分子に基づ(ダイオード50が第5図に示されている。マイクロ電極52および54は、非常に異なるレドックス電位を有する重合体56および58で個々に被覆され【いる。2つの厚く被覆され接続されたマイクロ電極52および54間には、ダイオードのスレッシュホールド電位の関数として電流が流れる。このスレッシュホールド電位は、重合体のレドックス電位に依存する。2種の重合体56および58のレオドックス電位の大きな差に依存して、マイクロ電極52からマイクロ電極54は電子のみが流れる。例えば、ポリビオロゲン/ポリビニルフェロセンダイオードの場合、印加される電位の負リードがポリビオロゲン56で被覆された金電極52VC接続され、正リードがポリビニルフェロセン58で被覆された金電極54に取り付けられるときのみ電荷が通過する。この反応は下記のごとくである。



第6図に示されるように、個々の電極628-h上にポリピロールのような電気的活性の重合体60を種々の量で電気化学的に付着することができる。重合体60により橋絡された電極62e-りは電気的に接続される。重合体60の導電機構により一方のマイクロ電極62e-から他方のマイクロ電極62f-hに電流が通過し得る。

接続された電極は、代表的には、電極単位 α 2当り約10-7モル重合体の被覆を備える。アドレス用の1つの電極ですべての電極62e-h上の重合体を酸化・還元する。

第7図は、追加のレドックス活性種を含まない $\text{CH}_3\text{CN} / \text{Q}^+ / \text{I}^- \text{M} [: \text{n-BH}_3] \text{ClO}_4$ 内において第6図のポリピロールで変更されたブレイの周期的電圧電流測定を行った結果を示す。非機能化電極62aおよび62b1および無視し得る程度の量のポリピロールしか有さない電極62cは、電極で限定される重合体の特徴を表わす周期的電圧電流信号を欠く。非誘導化電極62a-cに隣接して電極62a-hが設けられているが、該電極は、電極で限定されるポリピロールの特徴を表わす周期的ボルタモグラムを示している。ボルタモグラムの形状は、同様に誘導化された巨視的金電極とほとんど同じである。加えて、酸化および還元電位のピークは、ポリピロールの酸化および還元について予測されるところと同じである。

誘導化されたマイクロ電極62を負限界および正限界間において個々に循環させる際に通過する電荷の集積に基づいて、制御された量のポリピロール60を電極62上に付着することができる。

同じ結果は、ポリピロールの代わりにポリ-N-メチルピロールを使って示された。たゞし、酸化および還元電位に予測された差がある。

第8a図および第8b図は、ポリピロールアレイ70を横切る空間的電位分布を示している。この図にあっては、1つの電極(第8b図)または2つの電極(第8a図)が能動的な電位制御下にある。全アレイ70は $\text{CH}_3\text{CN} / [\text{ILIM} (: \text{n-Bu})] \text{ClO}_4$ 内に浸漬され、1つ(第8b図)または2つ(第8b図)のマイクロ電極を、電解液内の共通の基準・対向電極に対して能動的に制御するため、バイオポテンショスタットが使用される。

5電極アレイ7001つのマイクロ電極72の電位は、-1.0V vs. SCEの負電位に設定され、他方のマイクロ電極74の電位は0.0 ~ 0.1V vs. SCE間で変えられた。

第8a図に示されるように、能動的電位制御下でない電極76、78および80の電位は、+0.7V。極74に印加される正の電位に殆んど等しい。電極74および80を分離する9ミクロンの距離に約50mVの小さな電位降下が起こるが、本質的な発見は、1.8Vに及ぶ電位降下のはほとんどすべてが、-1.0V vs. SCEの能動的電位制御下にある電極72に直ぐ隣接する狭い領域を横切って起こるということである。この結果は、ポリピロールの還元状態および酸化状態間に導電率の差があり、その結果重合体が還元されていて絶縁性である電位に一方のマイクロ電極が保持され、他方の電極が重合体が酸化されていて導電性である電位に保持されているとき

、接続する重合体の非常に短い部分を横切って電位降下が起こるということと一致している。これは、レドックス導電率を示す重合体のような重合体の適度の導電率しか有さない重合体に対して予測される結果ではないであろう。しかし、レドックス導電率を示すものKあっては、異なる電位の2つの電極により決定される厚さを横切るレドックス中心の濃度の直線的变化のため、Nernstの式により予測される電位プロファイルが与えられよう。

第8b図は、マイクロ電極の1つ82のみが正の領域において能動的電位制御にあるとき、すべての電極が、これらの間に電気的接続がある場合に予測されるように同電位にあることを示している。1つのマイクロ電極が負電位に駆動されると、すべての電極が究局的に追従することが予測されよう。他方、還元の際には、重合体は絶縁性となり、電位追従の割合は緩速となることが予測できる。

第9図の電流対電位データにより示されるようk、ポリピロールで接続されたマイクロ電極90はダイオード様で振舞う。電流対印加電圧 V_{app} 曲線は、電極の1つ92がSCEに関して固定される電位 V_{set} の関数として示されている。測定された電流は、2マイクロ電極間を通る電流である。1つのマイクロ電極を通る電流の大きさは、他方のマイクロ電極を通る電流の大きさと同一であるが、符号は反対である。

V_{set} が十分に正であると、電流対印加電圧 V_{app} 曲線は、印加電圧の広い範囲にわたり直線である。このプロットの傾斜から求められるポリピロールの抵抗は約103 Ω である。1KA/crrt2を越える電流密度が観察された。 V_{set} が十分に負であると、広い範囲にわたり電流があまりない電流対電圧 V_{app} 曲線が得られる。それゆえ、第10f図に示されるように、ポリピロールで被覆され密接に離間されたマイクロ電極を使用して良好なダイオード特性を得ることができる。電流の開始は、印加 α 圧によりポリピロールが還元されていて絶縁性の状態から酸化されて強く導電性の状態に変換される状態に密接に対応する。

第10b図に示されるように、第9図に示されるブレイのポリピロールに代えてポリ-N-メチルピロールを使用する結果は同じようであった。

たゞし、印加電圧が V_{ap} が変わるとき直線的な電流を得るに必要な V_{set} の値は、ポリピロールの場合よりもずっと正である。ポリ-N-メチルピロールの抵抗は105 ~ 10⁷ Ω である。抵抗の増大および導通領域を得るに必要な電位の正への移行は、ポリピロールおよびポリ-N-メチルピロール間の既知の差に一致する。

ポリアニリンを基材とするデバイス

ポリピロールに比し、ポリアニリンは、電気化学的電位の正または負のいずれのシフトによっても導電性にする

ことができる。何故ならば、ポリアニリンは、十分の負（ $LOVVS$ 、 $5CE$ ）または正（ $+ \alpha 7Vvs$ 、 $5CE$ ）の電気化学的電位で本質的に絶縁性であるからである。その結果、ポリアニリンを基材とするデバイスは、ソリッドステートトランジスタと相当具なる態様で信号に応答する。ソリッドステートトランジスタにあっては、所与のソースドレイン間電圧 VD においてソースドレイン間を流れる電流よりゲート電圧 VG の増大とともに減少しない。ポリアニリンの導電率は、8桁の大きさに及ぶように測定され、 pH およびその他の化学的パラメータに敏感である。

トライオード様デバイスも、 0.1 ミクロン厚、 4.4 ミクロン幅および 50 ミクロン長より成る8つの金電極より成るマイクロ電極アレイ上にポリアニリンフィルムを電気化学的に付着および酸化により構成された。しかし、各電極は個々にアドレス可能であり、相互に 17 ミクロン分離される。

独立の不接続のマイクロ電極および複数の接続電極とも、 $0.5MNaHSO_4$ 内において $50mV/S$ にて同じ周期的ボルタモグラムの示し、また単一の不接続の基準マイクロ電極も $0.5MNaHSO_4$ 内において $50mV/S$ にて同様である。これは、一つの電極で、単一のマイクロ電極および複数の接続電極上に存するすべてのポリアニリンを酸化できることに一致する。隣接する誘導化マイクロ電極が接続されていないとき、個々の電極に対する周期的ボルタモグラムの面積の総和は、マイクロ電極が外部と一緒に接続された電極として駆動されるときに見出される面積である。ポリアニリンの厚さは、表面で限定されるビオロゲン誘導重合体に対する場合と同様に積分された周期的電圧電流波に正比例するものとして測定されない。

この正比例性の欠如は、厚さの増大に対する重合体の形態的变化に帰因する。

第12図に示されるように、トライオード様のデバイスを、2つの隣接する金マイクロ電極112および114を、 $5 \sim 10$ ミクロン厚の電気化学的に付着されたポリアニリンフィルム116で被覆することにより構成した。測定は、 N_2 または Ar の不活性雰囲気下で $25^\circ C$ にて水性の $0.5MNaHSO_4$ にデバイス110を浸漬することによりなされた。この態様で構成されたデバイス110は、かなり長期間安定性を示した。

デバイス110について第13図の周期的ボルタモグラムで示されるように、接続された電極対は、 VD が $20mV$ 、 VG が $0.3Vvs, SCE$ のとき、少なくとも 16 時間、2マイクロ電極間においてほとんど一定の定常状態電流を示した。一般に、デバイスは、数日の間実質的な劣化なしに特性表示のために使用できる。

水性 $15MNaHSO_4$ のごとき電解液に浸漬されたポリアニリンの導電率は、電気化学的電位に依存する

。これは、 vG を変えることによって変化させることができる。第14a図および第14b図に示されるように、ポリアニリンの抵抗は、その電気化学的電位に依存する。最小の抵抗は、 $+O, 4Vvs, SCE$ 近傍の電気化学的電位で得られる。通常、 106 を越える抵抗の変化が測定される。

ポリアニリンの最小の抵抗は、 14 ミクロン離間された2つのマイクロ電極を接続するポリピロールに対する最小抵抗に類似している。しかしながら、ポリアニリンは、 $+ \alpha 4VVS, SCE$ 以下または以上の電位では導電性が低いという点でポリピロールと相当具なる。ポリアニリンの抵抗の変化は、 $+Q, 6Vvs, SCE$ より以下の電位の場合本質的に可逆的である。 $+ (L6Vvs, SCE)$ より相当圧の電位では、電位が再び $+O, 4VVS$ 。

SCE に減ぜられるとき、ポリアニリンの抵抗の増大を生ずる。正の印加電位の限界は、 0.20 発生およびポリアニリンの耐久性の限界により決定される。負の印加電位の限界は、 $H20$ 発生の開始により決定される。第12a図および第12b図に示されるようK。

トライオード様デバイス110は、従来のソリッドステートデバイスと異なり、 VG が負から正電位に変わるとき I の増大と減少を示す。従来のデバイスは、 vG が究局的に一定の vG に依存しない値となるまで、 vG が変わるにつれて I の増加を示す。ソース114およびドレイン112間に導電性が存在する電位にゲートを設定する際に通される電荷は、入力信号と見なすことができる。デバイス110の場合、デバイスを完全にターンオンするに必要な電荷は約 $10^{-10}C$ である。

第12a図および第12b図のデータを使用すると、デバイス110に対する相互コンダクタンスの最大値は、ゲート幅の単位ミリメートル当たり約 20 ミリシーメンスである。これは、 VG が約 $0.1mA/V$ より正の電位に変わるときの $ID-VG$ 曲線の上昇部分から決定される。

約束により、 Si/SiO_2 /金属電界効果トランジスタ(MOSFET)のゲート長は、ソースとドレイン間の距離である。それゆえ、幅はデバイス110の長寸法に対応する。デバイス110の、 $9m$ は、良好なMOSFETデバイスに対するものよりほんの約1桁の大きさ小さいだけであるから、ポリアニリンを基材とするデバイスから出る信号は、さらに増幅のため、従来形式のMOSFETに負荷抵抗にかゝる電圧の型で供給できる。

ダイオード様の挙動は、ポリアニリンが還元されていて絶縁性である VG 値にて、第15図に示されるようにデバイス110を使って得ることができる。ソースマイクロ電極114が酸化されるとき、マイクロ電極112および114間に電流が流れる。ドレインマイクロ電極112がソース114よりも負に移行すれば、ポリアニリン

は絶縁性に留まるため電流は流れない。デバイス110は、ソリッドステートダイオードと正確に同じではない。何故ならば、デバイス110は、p-n接合または金属/半導体ショットキ障壁のように2端子デバイスではない。デバイス110のダイオード様の挙動は、重合体116の導電率の変化を生じさせる特定の電位において重合体116の化学的応答が行なわれることからもたらされる。

永続性のダイオード様の挙動は、一方のマイクロ電極すなわちドレイン112を、絶縁性となる負電位に維持することにより得られる。困難性は、一方のマイクロ電極の電位をポリアニリンを絶縁性とするに十分の正電位+Q、7V vs.、8CEIC保持。

持し、他方のマイクロ電極をより負電位に保持する場合ポリアニリンの劣化に遭遇することである。

化学物質を基材とするデバイスは、レドックスのごとき化学的応答に依存する。この反応は、ソリッドステートダイオードおよびトランジスタのターンオン/ターンオフ速度に比して比較的緩やかに起こる。第16図に示されるように、デバイス110は、1秒以下でターンオン・オフできる。

第16図においては、VD=0.18VにてVGを(L2Vから+0.3V vs.、SCEへ、ライで-0.2V vs.、SCEに戻す電位ステップに対してIDの値が示されている。電位ステップのよりの上昇および降下を観察することにより、50msec以下のオン・オフ時間とそれより若干長いオフ・オン時間が見られた。

ポリアニリン被覆デバイス110は、化学的センサとして使用できる形式の分子に基づくデバイスの例示である。化学的センサにおけるデバイスに対する入力信号は、VDの所与の値にてIDの値を変えるようにポリアニリン116と平衡し得るレドックス剤である。デバイスの特性は、ポリアニリンの電気化学的電位を電流の通過を許容する値にもたらすようなレドックス薬材のみが検出されるという事実から生ずる。他の特性は、ポリアニリンが特定の所与のレドックス薬材と反応しないことから生ずる。例えば、ポリアニリンは、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と平衡しない。しかしながら、ポリアニリンは1電子の外部球状のレドックス薬材例えば $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と迅速な平衡が成立する。この例は概ね-0.18V vs.、SCEに等しいが、これは約-0.3V vs.、SCEのpH=11における H^+/H_2 と平衡に近い。

ポリアニリンはまた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ と平衡する。

例えば、ポリアニリンを基材とするデバイス110を、酸化剤に $3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を含む水性の0.5MNaHSO₄の溶液に浸漬すると、デバイスはターンオンする。しかしして $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の例は概ね+Q、2V vs.、SCEに等しい。

デバイスな $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ を含むQ、5MNaHSO₄の溶液に浸漬すると、デバイスはターンオフする。

pHセンサも、マイクロ電極アレイをポリアニリンのような重合体で被覆することにより作ることができる。0.1ミクロン厚、4.4ミクロン幅そして50ミクロン長で、17ミクロンの距離離間され、約5ミクロン厚のポリアニリン層で被覆された2つの金電極より成るデバイスの場合、周囲媒体のpHが変わると導電率が著しく変化する。

例えば、20mVK等しいVDおよび0.2V vs.、SCEのVGにおけるIDの値は、溶液のpHを上昇すると減少する。ここで、IDは1つの電極と次の電極間の電流、VDは第1の電極と第2の電極間の電位、そしてVGは、2つの電極と飽和されたカロメル基準電極間の電位である。pH1におけるよりは、pH6におけるよりも約102倍大きい。

ポリアニリンは、高pH値において生ずる不可逆性の化学的変化を防ぐため6以下のpHの溶液との使用に制限される。しかしながら、他のpH範囲に対するマイクロ電極pHセンサを製造するため、他のpH感知性レドックス重合体も使用できる。

第17図に示されるように、電気化学的電位の変化に伴うポリアニリンの抵抗の変化は、外部球状薬材以外の薬材124に応答する巨視的指示電極122にポリアニリン接続マイクロ電極アレイ120を外部的に接続することによってもたらすことができる。指示電極122が白金であるとき、白金は H^+/H_2 と平衡するからマイクロ電極アレイ120は H^+/H_2 と平衡し得る。

第18図のデバイス130は第17図のデバイス特徴づけるのに有用である。何故ならば、デバイス130をターンオンするに必要な電荷量を定量的に設定するため、ポテンショスタット132および対向電極134を使用できるからである。

このデバイスは、追加の重合体被覆マイクロ電極の存在およびソースおよびドレインが浮いているため、第12図に示されるデバイス110と異なる。

重合体を基材とするエネルギー蓄積デバイス第1図に示される本発明の1具体例において、表面エネルギー蓄積デバイス10は、3ミクロン幅×140ミクロン長/α12ミクロン厚であり、(100)Si基板16上に成長された1ミクロン厚のSiO₂絶縁体上に付着され、かつ4ミクロンの距離離れた2つの金マイクロ電極12から構成される。各マイクロ電極は、電気化学的に付着され重合された重合体、すなわちポリビオロゲン18およびポリビニルフェロセン20で個々に被覆される。下記の式にしたがって、ポリビオロゲン、(PQ²⁺)_n重合体を還元し、ポリビニルフェロセン、(FeCp²⁺)_n重合体を酸化することによりデバイスを充

電するため電気エネルギーを使用できる。

2つの電極の少なくとも一方をチオフェン（またはチオフェン誘導体）を基材とする重合体で被覆することにより、ずっと高エネルギー密度の電気エネルギー蓄積用のコンデンサないしデバイスを製造することができる。電極は、イオンの導電性のセパレータにより分離されねばならぬ。ポリ-3-メチルチオフェンの15ミクロン厚フィルムの充電は、導電性重合体の実効内部表面が大きいため、滑らかな白金電極よりも単位の投影面積当たり約104倍以上の電荷を含むことができる。眠気化学的「2重層」コンデンサに対して基準として使用される重合体は、大容量を有し、大電位範囲にわたり電荷および電位間に直線関係を示し、高周波数で動作し、水性電解液に耐性がなければならない。例えば、第29図および第29b図に示されるように、ポリ-3-メチルチオフェンは $t = 9 \times 10^{-2} \text{ F} / \text{cm}^2$ の容量を有し、 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ より高い電位にて電荷と電位間に直線関係を示し、 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ より高い電位にて約10 ohm (y)の高導電率を有する。 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ 以上で電荷をポリ-3-メチルチオフェンから引き抜くことができる。第29図のデータが示すように、電位の関数として重合体から引き抜かれる総電荷は、光学的スペクトルの可視領域がほとんど一定である電位領域において電位に関して直線的であると思われる（第19図）。

第29b図は、ポリ-3-メチルチオフェンが顕著な容量 $t = 9 \times 10^{-2} \text{ F} / \text{cm}^2$ を有することを示す。第29図は、 mF / cm^2 対重合体厚さの直線プロットを示している。このNで、直線の傾斜はフィルムの容量を与えている。第29a図に示される種々の厚さに対する個々のデータ点は、電荷対電位が全く直線であると思われる $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ より正の電位に対する電荷対電位のプロットの傾斜から得られる。比較のため、滑らかなPt電極に対する電荷対電位が第29b図に含まれている。

この電荷は、金属電極と関連する2重層充電であり、容量は約10 μF である。ポリ-6-メチルチオフェン被覆電極は、大きな容量を有しており、ポリ-3-メチルチオフェンは、 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ より正の電位領域において、「金属」電極として挙動すると思われる。内部表面積が非常に大きいため、約200 J / cm^2 の極度に大容量の2重層コンデンサがもたらされる。

ポリビニルフェロセンまたはポリビオロゲンのようなレドックス重合体は、重合体の単位 cm^2 当たり約1~3モルの単量体ユニットを有するが、重合体の厚さが大きくなると、反応が緩慢すぎて高周波コンデンサとして有用でない。単位単量体当りの1電子の変化に対して、容量は約1.~3 $\times 10^{-2} \text{ F} / \text{cm}^2$ である。ポリ-

3-メチルチオフェンもそしておそらく他の導電性ポリマも、電荷対電位が直線的であり多少とも十分だ限定された広い電位領域が存在する点において特徴を有する。ポリビニルフェロセンおよびポリピロゲンの場合、電荷対電位は広い電位領域にわたり直線的でないであろう。これは、重合体を構成するレドックスサブユニットが強く相互反応せず、種々の電位で重合体に対して電荷が追加、抽出されるからである。しかし、名目電位は約100 mVである。

10 ポリ-3-メチルチオフェンに対する約 $+0.1 \sim +1.5 \text{ V}$ の電位領域は、ポリピロゲンまたはポリビニルフェロセンの挙動に似ている。しかしながら、電位がより正に動くと、ポリ-3-メチルチオフェンの挙動は金属的となる。 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ の正の電位に対しポリ-3-メチルチオフェンが金属的となるという結論は、電気化学的酸化の際導電率が著しく増大することにより支持される。

「金属的」を電荷対電位の直線プロットを生ずることとして定義すると、密接的に離間したレドックス電位をもつ種々のレドックスサブユニットを有する重合体は、「金属的」と見做される。例えば、ビニルフェロセンのリング置換誘導体から誘導される重合体は、広い電位範囲にわたり直線的な電荷対電位プロットを有しよう。しかしながら、ポリ-3-メチルチオフェンと異なり、この種の重合体は、個々のレドックスサブユニットが強く相互反応しないため高い導電率を有することが予測されないであろう。ポリビニルフェロセンは、ポリ-3-メチルチオフェンより約10倍低い導電率を有する。このような低い導電率は、これらの物質に基づくコンデンサ

30 が低い充電/放電速度を有することを意味する。ポリ-3-メチルチオフェンの高導電率は、高周波動作を許容するものである。ポリビニルフェロセンおよびその他の従来のレドックス重合体は、導電性重合体と同じように若干の特徴を有するが重要な差があることに注目することが重要である。

ポリ-3-メチルチオフェンの電位は、限界なしに正に移動できない。電荷の抽出は、重合体をますます正に充電せしめ、電解溶液においてますます反応性とする。乾性CH₃CN中において、フィルムは少なくとも $+0.4 \text{ V vs. SCE}$ まで耐久性がある。H₂Oにおいては、約 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ の正の電位で分解が生ずる。

導電率に悪影響を及ぼすことなく導電性重合体から抜き出し得る電荷量は、重合体の関数である。例えば、ポリアニリンは、ポリピロールに比して高導電率の比較的小さな電位範囲を示す。また、ドーピングレベルに関する導電率の変化は、重合体の関数であり得る。これらの特性の変化は、独特のマイクロ電気化学的デバイスの特性を生ずるように利用できる。

重合体を基材とするコンデンサは、多数の潜在的用途を有する。応答速度および放電速度は重合体の厚さに依存

50

する。デバイスはイオン種の重合体中への移動の関数として応答するから、応答速度は重合体の厚さが増大するKつれ減少する。他方、光電池により収集される太陽エネルギーを蓄積するコンデンサのような大形のエネルギー蓄積装置は、重合体で被覆した電極、従来の電解コンデンサを製造するのに使用されたごときイオン導電体ないしセパレータ、第2の電極上に付着される他の重合体層および密封ハウジングを提供することにより構成できる。 $\text{Na} + \text{SO}_4^-$ のような適当な電解液を2重合体層間に注入し、電圧を電極に加えると、電荷が移動する。重合体被覆電極の長さとは幅は、製造および所望の蓄積容量により必要に応じて寸法設定できよう。電池のような従来の高エネルギー密度電気蓄積装置と異なり、開示されたコンデンサは極度に耐久性があり、高周波数で動作し得る(10Hz以上)。

開示のデバイスは、定放電速度における放電電圧が放電時間とともに直線的に降下するため電池と異なる。開示のデバイスは従来の2重層コンデンサよりも優れている。何故ならば、重合体は、各サブユニットが電解液に露出されて非常に大きな内部表面積をもたらすところで実質的忙金属だからである。

重合体を基材とするトランジスタを製造する際に使用される技術と同じ技術を使ってマイクロコンデンサを作ることできる。これらの小寸法の高エネルギーデバイスは、その容量が従来のコンデンサの $1\text{J}/\text{cm}^2$ に比して $200\sim 300\text{J}/\text{L}$: 1rLs 程度であるから、多くの分野において潜在的応用を有する。

重合体を基材とするエレクトロクロミックデバイス本発明の方法にしたがえば、エレクトロケミルミネッセンス性重合体を使用して発光デバイス98を製造することもできる。第11図に示されるよ5K、電流が供給されるとき、二酸化シリコン-シリコン基板104上の2つの金マイクロ電極102を覆う重合体100から光が発光される。

図示のデバイスにおいて、励起された $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の特徴を有する光が、約2.6Vの電圧が印加されるときに発光される。

本発明の発光デバイスに有用な重合体は、ルブレンまたはジフェニルアントラセンのビニル誘導体のようなエレクトロケミルミネッセンス性の単量体から重合し得る。第30図に示されるように、非常に高解像度を有し、迅速に応答し、長時間にわたり安定であり、任意の角度から観察できるエレクトロクロミックデバイス10が、3-メチルチオフェンまたはその他のチオフェン誘導体で、その光学的特性が第19図に示されるように化学的または電気的特性に応答して変わるもののごとき単量体から形成された重合体16で、絶縁基板14上の個々にアドレス可能なマイクロ電極12を誘導化し、重合体を被覆した電極を電解液18で被覆し、対向電極を提供し、そして電解液を透光性のカバー20で封止することによ

り形成される。このデバイスの従来のディスプレイに優る利点は、安定性および応答速度の増大のみならず、高解像度をもたらすことである。何故ならば、個々に被覆されたマイクロ電極は、10,000オングストロームほど接近して離間でき、表示は任意の角度から観察できる。これらのデバイスに対する潜在的用途として、例えば腕サイズのテレビジョンスクリーンがある。

本発明はその技術思想から逸脱せずに他の特定の形式で具体化できる。本発明のそのような変形は、技術に精通したものであれば容易に思いつくことができよう。

【図面の簡単な説明】

第1図は、電気的エネルギーを用い、ポリビオロゲン重合体(PQ⁺/+)nを還元し、かつポリビニルフェロセン重合体(FeCp₂/O)nを酸化することによってデバイスを充電する表面エネルギー貯蔵デバイスの横断面図である。

第2図は、ポリピロールで誘導化しかつ電解液中に浸漬した3つの金マイクロ電極から成る分子ベースのトランジスタの横断面と、ポテンショスタットと対向電極及び飽和カロメル参照電極(SCE)とを用いてゲートの電位をいかに設定するかを示す略図とである。

WIS図は、第2図のトランジスタの出力特性について種々の固定ゲート電位V_{GK}におけるソースとドレイン(drain)との間の電流IDをソースとドレインとの間の電位VDの関数として示すグラフである。

第4a図はポリビニルフェロセン(FeC, 210)n及びポリビオロゲン(PQ⁺)nを被覆しかつpHによってビオロゲン重合体の電位よりも陰性又は陽性になる1)H-依存性のレドックス電位を有するキノベースの重合体(Q/QH₂)nで機能化した2個の金電極から成る分子ベースのトランジスタの横断面図である。

第4b図はpHの変化が第4a図のトランジスタにおける重合体に与える影響について図解するもので、レドックス電位のおおよその関係を示す。

第5図はレドックス電位の異なる2つの重合体で誘導化した2個の金マイクロ電極から成る分子ベースのダイオードの横断面図である。

第6図は異なる量のポリピロールで誘導化した8個の金マイクロ電極のブレイの横断面図である。

第7図は、第6図のよ5なアレイの缶、CN/αIM(n-BtI4N)C104における100mV/Sでの環状ボルトアンモグラムのグラフである。略図の底部は誘導化手順及び電気化学的応答に基づいて予想される結果である。

第8図はポリピロールで接続した5個の金マイクロ電極についてCH, CN/αIM(n-Bu4N)C10a中で測定した対80E電位Vのグラフであり、第8a図は1個が対scg-tovで活性電位制御の下であり、かつ1個がピロールについて導電性になると予想さ

れる正電位にある場合のものである。

第8b図は1個の電極のみが活性電位制御の下である場合のものである。

第9図はポリピロールで接続した2個の隣接したマイクロ電極について印加電位 V_{app1} (対5CE) に対する電極間で測定した電流 I を v (v は2個の電極の内の一方の対SCE $m@t$ $m@$ を固定電位である) 及び V_{app1} (V_{app1} は他の電極の電位である) の関数として示すグラフである。

第10図は(a)ポリピロール及び(b)ポリ-N-メチルピロールで接続した2個のマイクロ電極についてダイオード特性を比較するグラフであり、(a) Kにおける固定電位 $V_{s, et}$ は対5CE -1.0Vでありかつ(b)における固定電位 V_{set} は対5CE -0. (SVである。

第11図は2個の金マイクロ電極を重合体で接続し、それによりおよそ2.6Vの電圧をかけて励起トリス、2.2'-ビビリジニルテニウム(II)錯体 $Ru(bpy)_3^{2+}$ に特有の発光を生じる発光対のマイクロ電極の横断面図である。

第12図(差し込み)は2個のポリアニリン被覆金マイクロ電、極から作ったデバイスの横断面図であり、VDは水性飽和カロメル参照電極(SCE)に対して調節した固定ゲート電位 v_G における1個のマイクロ電極7ソースと別のマイクロ電極5ドレイン5との間の電位である。

第12a図は差し込みに示すデバイスについて種々の V_G 値におけるドレイン電圧 V_D (mV) に対するドレイン電流 I_D (マイクロアンペア) のグラフであり、ゲートをソースとドレインとの間に導電度のある電位に設定する際に通す電荷を入力信号と見なすことができる。

第12b図は差し込みに示すデバイスについて固定 V_D 118Vにおける I_D 対 v_G のグラフである。

第13図は第12図(差し込み)に記載したようなデバイスについて100 mV / Sにおける環状ギルトアンモグラムのグラフであり、 v_G が対SCE + a 3 v r ありかつ V_D が20 mV T である場合のものである。—は0時間の場合で、—' ———は16時間後の場合である。

第13図(差し込み)は V_D が20 mV であり、 v_G が対SCE + 1.5 V であり、電解液が pH 1 の 15 M NaH8O4 である場合の工。対時間(時間)のグラフである。

第14図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて v_G を対5CE - α 2 v から対SCE + α 8 v に変える場合のドレイン電流および抵抗の変化を示すグラフで、第14 & 図は工。対 v_G のグラフである。

第14bは抵抗(オーム)対 v_G のグラフである。

第15図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて、ポリアニリンが環元されて絶縁性である電位である対5CE - α 2 v の V 。における I_D (マイクロアンペア) 対 V_o ($r_n V$) のグラフである。

第16図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて v_G ステップ対5CE - 1.2 ~ + CL 5 V (1) 場合 (DV Da 18 V における x_D 対時間(秒)のグラフである。

10、第17図は肉眼で見える指示電極に外部接続したポリアニリン接続マイクロ電極アレーの横断面図である。

第18図は3個の金マイクロ電極を対向電極と、参照電極と、ポテンショスタットとに接続して成るポリアニリン接続マイクロ電極アレーの横断面図である。

第19a図はポリ-3-メチルチオフェンの [1L5 ミクロンフィルムを被覆した一部光学的に透明な金電極 (7) CH, CN / 0. I M (n-13u4N) ClO4 電解質溶液における電位 (V 対5CE) の変化に伴う 750 nm での吸光度変化のグラフである。

第19b図は第1a図のデバイスについて (対5CE) = o, o, a, l. (L2, a, 3, 0, 4.

Q, 5, CL6, [1L7, Q, 8 ~ t O における吸光度の変化対波長 (nm) のグラフである。

第20図は $V_D = 0.1$ V におけるかつヒューレットパカード (Hewlett packard) モデ # 1084-す高圧液体クロマトグラフの流出液

30、流 (α 1 M NaClO4 / Q, 0.5 M NaH2PO4) 中に置いたポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタについて、0.01 M K2IrCl6 f) 水溶液 40 ミクロリットルを自動的に8分毎に電解質溶液に注入してトランジスタをターンオンすることができる酸化体 $IrCl6^{3-}$ -1 c 繰り返し露呈させる場合の時間 (分) K わたる I_I (マイクロA) のグラフである。

第21図は $V = 0.1$ V K におけるポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタについて工。

蒸気 α 3 ミクロモルをアルゴンガス流に流量 = 2.0 m / 分で注入する場合の I_p (nA) 対時間 (分) のグラフである。

第22図は CHaCN / α I M (n-Bu4N) ClO4 中の1対のポリ-3-メチルチオフェン接続マイクロ電極についてのゲート電位に対するドレイン電流および抵抗の変化を示すグラフで、第22a SCE α 0 ~ 111.2 v における pA、対5CE Q, 2 ~ a, 4.5 v における nA、対8CE α 4.5 ~ α 7 V におけるマイクロA 1 対 SCE α 7 ~ t I V における mA) である。

ある。

第22b図は2個のマイクセル電極間の抵抗(オーム)のゲート電位(V(対5CE))の関数としてのグラフである。

第251eXJはポリ-3-メチルチオフェン被覆のマイクセル電極アレーについてのドレイン冗圧およびゲート電圧に対するドレイン電流の変化を示すグラフで、第23a図は固定V_G(対scg-[12~tOV])におけるI_p(mA)対V_D(mV)のグラフである。

第23b図は5mV/SにおけるI_D(mA)対V_o(V(対5CE))のグラフである。

第24図はポリ-3-メチルチオフェン-p_tトランジスタについてV_D=α2vにおけるα1MHClO₄/I(、O中の1気圧のO@/H1を交互にサイクルする場合のI_p(mA)対時間(分)のグラフである。

第25図はCH、CN中及び水性電解液中のポリ-3-メチルチオ7エンベースのトランジスタについて、共に重合体にp_tを加入する前及び後の抵抗(オーム)対ゲート電位V_o(V(対5CE))のグラフである。

第26図は1ジ-3-メチルチオフェン-p_tトランジスタについて1気圧のo_o、v_D=o_o、zv下のドレイン電流I_D(mA)対pHのグラフである。

第27図はy_D=czoo_vにおけるポリ-3-メチルチオフェン-p_tトランジスタについて、1ミクワリツトルのα1MHClO₄をα1MNaClO₄ipH4.0の流出液流に流量2.0R17分で注入する場合のドレイン電流より(マイクロA)対時間(分)のグラフである。

第28図はV_D=α2vにおけるポリ-3-メチルチオフェン-p_tトランジスタについて、pH5.5/1)H、a5の流出液流を流量2.0ml1分で交互にサイクルする場合のドレイン電流I_D(マイクロA)対時間(時間)のグラフである。

第29a図はCH、CN/o、1M(n-Bu4N)ClO₄における白金電極上のポリ-3-メチルチオフェンについて所定の電位(V(対5CE))から対SCEαOVに通過させた電荷(mc/lz2)の白金電極のアノードに成長させたポリ-3-メチルチオフェンの厚さ(マイクロン)の関数としてのグラフである。

第29b図はmC/cIn、'対電位プロットの、対SCE+0.5V正の直線部分における#寛容蓋(mF/CrIL2)対重合体の厚さ(マイクロン)のグラフであり、勾配はt9X102ファラデー/cIIL3である。

第30図は重合体ベースのエレクトロクロミックデバイスの横断面図である。

22: トランジスタ

24: ポリピロール

26: ドレイン

28: ゲート

30: ソース

32: 電流

42: 基板

44.45: マイクT:1電極(ソース、ドレイン)

46: ポリビオロゲン

48: ポリビニルフェロセン

10 50: 重合体

52.54: マイクロ電極

56.58.60: 重合体

62aA-h: 電極

70: ポリピロールアレー

72.74: マイクロ電極

76.78.80: 電極

110: デバイス

112.114: マイクロ電極

116: 重合体(ポリアニリン)

20 120: ポリアニリン接続マイクロエレクトロードアレー

122: 指示電極

124: 基材

1111面の浄書(内容に変更なし)

t→ (F@Cp+!)I1

-FIQ、4bち、v34

ノJ-scEi≧イ在 V

とg gg は :e'::ii:FIG、17

FIG、18

30 t うiV ノdSCE

FIG、13

FIG、14a。

15-イLV、ノ寸SCE (VG)FIG、14

b

Fl(3.14

ドレイ715λ已(Vo)*mV

FIG、15

ド、イゾ電)先(工。)、czA

o 0.2 0.4 0.6

0.8 1.0FIG、19a

-t/Cゾ、ノ寸SCE喧fj11分

FIG、20

Ff(3.22

ドし計)tJコ、I、rnA。

FIG、27 時間、9jFIG、28

時間

0

FIG、30

50 第1頁の続き

■ Int、CI、
 識別記号 庁内整
 理番号優先権主張 [相] 198 岬 11 月 19 日 [相]
] 米国 (U S) [相] 798263 @ 発明者 ブ
 レツブ・ビー・キト 米国マサチュールセン
 イ 53

@ 発明者 ジエイムズ・ダブリュ 米国マサチュ
 ー・サッカレイ イムス・ストリセンツ州テ
 ユークスベ 1 ハアパッチ・ウエセンツ州ケンブリッジ、
 ハイアン 10 ヘート 3

手続補正書

昭和 61 年 2 月 20 日

特許庁長官 宇 賀 道 部 殿

事件の表示 昭和 60 年特 願第 262717 号補正
 をする者

事件との関係 特許出願人代理人
 → (へ) - 啼叶呼帽ト

補正の対象

明細書の発明の詳細な説明・図面の簡単な説明の欄の内
 容 別紙の通り

明細書発明の詳細な説明および図面の簡単な説明を下
 記の通り補正します。

t 第 10 頁 20 行において「ゲート」とあるのを「チ
 ャンネル」と訂正します。

2 第 11 頁 19 行において「10-」とあるのを
 「10-x s J」と訂正します。

A 第 12 頁 16~17 行において「二酸化ケイ素」
 とある次に「または窒化ケイ素」を挿入します 0

4、第 17 頁 3 行において「1'-8'i O、J」とある次
 に「または Si、N4 J」を挿入します。

良 第 20 頁 12 行において「第 1 b 図」とあるのを「
 第 19 a 図」と訂正します。

瓜 第 26 頁 6 行において「1-810! J」とある次に「
 または St、N、J」を挿入します。

1 第 65 頁 2 行において「データ」とある次に「に類
 似のデータ」を挿入します。

a 第 65 頁 5 行において「20」とあるのを「10」
 と訂正します。

9 第 65 頁 5~6 行において「約 α 1 mA/v J」とあ
 るのを削除します。

1 α 第 76 頁 10 行において「ポリビロール」とある次
 に「またはポリチオフェン」を挿入します。

1 t 第 77 頁 7 行において「Na" SO4" - J」とあ
 るのを「2 Na" SO4" - J」と訂正します。

12、第 78 頁 9 行において「エレク) 0 クロミック」
 とある次に「およびエレクトロケミルミネッセンス」を
 挿入します。

15 第 82 頁 9 行において「1 個」とあるのを「残り」
 と訂正します。

手続補正書

特許庁長官 宇 賀 道 部 殿

事件の表示 昭和 60 年 特願第 26271、発明の名
 称分子ベースのマイク四エレク) a ニックデバイス
 N f f 正をする者

事件との関係 特許出願人名称
 マサチューセンツ・インスティテュート・オブ・テク
 ノロジー

代理人

補正の対象

明細書

10. 補正の内容 別紙の通り

明細書の浄書 (内容に変更なし)

手続補正書 (方式)

昭和 61 年 へ月) 1 日

特許庁長官 宇 賀 道 部 殿

事件の表示 昭和 60 年特 願第 262717 号補正を
 する者

事件との関係 特許出願人代理人
 補正の対象

願書の出願人の欄

20 委任状及びその訳文

各 1 通図面

1 通補正の内容 別紙

の通り

図面の浄書 (内容に変更なし)

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報(A) 昭62-11159

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)1月20日
 G 01 N 27/30 F-7363-2G
 27/00 Z-6843-2G
 27/30 E-7363-2G※審査請求 未請求 発明の数 1 (全32頁)

⑭ 発明の名称 分子ベースのマイクロエレクトロニクスデバイス

⑮ 特 願 昭60-262717

⑯ 出 願 昭60(1985)11月25日

優先権主張 ⑰ 1984年11月23日⑱ 米国(US)⑲ 674410

⑳ 発 明 者 マーク・エス・ライト 米国マサチューセッツ州ウインチエスタ、レロクビュー・
 ソ ロウド

㉑ 発 明 者 ヘンリー・エス・ホワ 米国ミネソタ州ミネアポリス、サウスイースト、シクス・
 イト・ジュニア ストリート1040

㉒ 出 願 人 マサチューセッツ・イ 米国02138マサチューセッツ州ケンブリッジ、マサチュー
 ンステイテュート・オ セツツ・アベニュー77
 プ・テクノロジー

㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名
 最終頁に続く

明細書の空白(内容に変更なし)
 明 細 書

1 発明の名称 分子ベースのマイクロエレクトロ
 ニクスデバイス

2 特許請求の範囲

1 絶縁基板上の導電性、電気化学的に不活性
 な少なくとも1つの電極と、

少なくとも1種の電気活性な重合体
 とを含み、電気活性な重合体の物理的性質の変化
 による化学的信号に反応する分子ベースのマイク
 ロエレクトロケミカルデバイス。

2 前記重合体が電気化学的に重合可能な単量
 体及び先重合可能な単量体から成る群より選ぶ単
 量体から重合される特許請求の範囲第1項記載の
 デバイス。

3 前記重合体がN-メチルピロール、アニリ
 ン、チオフェン、3-メチルチオフェン、3,4-
 ジメチルチオフェン、ビニルフェロン、ステレ
 ン、ニトロステレン、ピオロゲン、ビニル-ビリ

ジン、ビニル-2,2'-ビピリジン、ビニル-ルプ
 レン、キノロンベースの化合物及び前記単量体の
 誘導体から成る群より選ぶ単量体から重合される
 特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

4 前記重合体が更に金属、酸素、アミノホ
 アー及びその他の触媒から成る群より選ぶ物質を
 含む特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

5 少なくとも2つの電極を5ミクロンより少く
 離しかつ重合体の薄い層によつて電気的に接続さ
 せて成り、重合体の導電率の可逆的、ドラマツ
 タな変化によるわずかな化学的又は電気的信号を
 増幅する特許請求の範囲第2又は4項記載のデバ
 イス。

6 重合体の導電率がイオン種の重合体中への
 移動によつて増大される特許請求の範囲第5項記
 載のデバイス。

7 化学的信号がpHの変化である特許請求の
 範囲第5項記載のデバイス。

8 化学的信号が気相における酸化体又は還元
 体である特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

特開昭62-11159 (2)

9 重合体がポリ-3-メチルチオフェンであり、かつ酸化体が I_2 である特許請求の範囲第8項記載のデバイス。

10 重合体が、重合体と平衡する O_2 、 H_2 及びその他のレドックス試薬から成る群より選ぶ反応体の濃度変化に responding して導電率を変える特許請求の範囲第5項記載のデバイス。

11 前記重合体エレクトロクロミルミネセント単量体から重合される特許請求の範囲第2項記載のデバイス。

12 2つのレドックス重合体を含み、第2重合体のレドックス電位が第1レドックス重合体のレドックス電位と異なる特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

13 2つの重合体を電気的に接続せず、かつ第1重合体を還元し、第2重合体を酸化してエネルギーを貯蔵するのに用いる特許請求の範囲第12項記載のデバイス。

14 第1レドックス重合体と第2レドックス重合体とを化学的信号に可逆的に応答する第3重合

合される特許請求の範囲第17項記載のデバイス。

20 不活性な絶縁基体上の2つの導電性電極とイオン性導体とを含み、該電極をチオフェン又はチオフェン誘導体から形成した重合体で被覆しかつイオン性導体で分離する特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

21 重合体が高導電性で、電位の所望の範囲内で電荷と電位との直線関係を示し、重合体の単位面積当たりの電荷について高い容量を有し、高い周波数においてエネルギーを貯蔵しかつ放出することができる特許請求の範囲第20項記載のデバイス。

22 重合体がチオフェン、3-メチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン及びこれらの単量体の誘導体から成る群より選ぶ単量体から重合される特許請求の範囲第20項記載のデバイス。

23 更に、電解質溶液と、電解質溶液を重合体及びイオン性導体に近接したデバイス内にシールするハウジングとを含み、電極をおおう重合体をイオン性導体によって物理的に分離する特許請求

体によつて電気的に接続する特許請求の範囲第12項記載のデバイス。

15 重合体が低いレドックス電位において絶縁性であり、電位を増大するにつれて導電性になり、電位を更に増大するにつれて再び絶縁性になる特許請求の範囲第12項記載のデバイス。

16 前記重合体がポリアニリンである特許請求の範囲第15項記載のデバイス。

12 導電性重合体であつてその光学的性質が化学的又は電気的信号に responding して変化するものでおつた不活性な絶縁基体上の個々にアドレス可能な、近接して並べた1つ又はそれ以上の導電性電極と、電解質溶液と、対向電極と、電解質及び重合体でおつた電極を被覆する光学的に透明な材料とを含む特許請求の範囲第1項記載のデバイス。

18 対向電極が光学的に透明な材料である特許請求の範囲第17項記載のデバイス。

19 前記重合体がチオフェン、3-メチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン及びこれらの単量体の誘導体から成る群より選ぶ単量体から重

合される特許請求の範囲第20項記載のデバイス。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本デバイスは総括的にはマイクロエレクトロニカルの分野に入り、より特には電気活性重合体ベースのデバイスの領域に入る。

従来の技術

現在入手可能なソリッドステートのマイクロエレクトロニクスデバイスは、モノリシック集積回路、トランジスタ、ダイオード、抵抗体、コンデンサー、トランス、導体等の別個の回路素子を絶縁基板 (substrate) に取付けたマイクロ回路から成る。薄膜ヘイブリッドマイクロ回路は、銅、金等の導体及びタンタル、ニクロム、酸化スズ等の抵抗体を二酸化ケイ素等の不動又は絶縁基板上に蒸着させて形成する。精密な導体パターンはマスクング或は写真製版のエッチングによつて得られる。次いで、回路全体をエポキシ浸液 (ダイブ) で包んで水分や汚染から保護する。

特開昭62-11159 (3)

近頃の集積回路デバイスは、縮小化度の高い非常に大規模の集積デバイス(VLSI)でさえ電気的信号のみに対応する。今、マイクロエレクトロニクスデバイスを化学及び生物系と結び付けることかなりの感心があり、従つてかかる化学的又は生物学的入力に対応するマイクロエレクトロニクスデバイスを提供することが極めて望ましい。これらのデバイスについての代表的な応用は、pH、化学化合物、酸濃度、水素のモル濃度、酸濃度、濃度の変化を検知することを含む。

化学の入力に反応するマイクロエレクトロニクスデバイスと超小形の電気回路とを直接結び付けることを可能とする装置又は系は知られていない。化学の入力に反応するデバイスがより大規模に作られるようになった。これらの装置はpH検出器等のよく知られた装置を含む。

最近、高分子半導体電界効果トランジスタが日本特許58-114465号に開示された。この特許に記載されているように、半導体電界効果トランジスタを作る際に単結晶ケイ素又はゲルマ

ニウムに代る安価な代用品としてトランス-ポリアセチレン、シス-ポリアセチレン、ポリピロール、ポリビニルフェニレン等の重合体を使用されてきた。この特許ではこれらの重合体の数種の性質について認識されておらず、事実、重合体の性質がケイ素又はゲルマニウムの性質とたとえ明瞭に異なるにしても重合体を半導体材料として処理している。重合体は記憶装置等の用途用の電気的信号に対応する半導体材料に代る代用品として用いられる。開示される如きFETについての不利な点は、FETが不安定でかつ有効寿命が短いということである。

発明が解決しようとする問題点

よつて、本発明の目的は、電気の入力に対応するマイクロエレクトロニクス系に加入することが出来る化学の入力に対応するマイクロエレクトロニクスデバイスの製造方法を提供するにある。

本発明のそれ以上の目的は、電気活性重合体成分の分子レベルの変化によつて制御することが出来るダイオード、トランジスタ、検出器、表面エ

ネルギー貯蔵素子、発光マイクロ電極デバイスを提供することにある。

本発明のなおそれ以上の目的は、非常に小さな電気的又は化学的信号を急速にかつ再現性をもつて増幅するレドックス重合体ベースのマイクロエレクトロニクスデバイスを提供することにある。

本発明の別の目的は、pH、水素、酸濃度及びその他の薬品に反応する検出器である水溶液における耐久性の増大した重合体ベースのマイクロエレクトロニクスデバイスを提供することにある。

本発明の別の目的は、「金属的挙動」を示すか、或は広範囲のpH及び印加電圧にわたり電荷と電位との直線関係を示すレドックス重合体ベースの電子デバイスを提供することにある。

本発明のそれ以上の目的は、自動車、計算機において、太陽エネルギーの貯蔵用に有用な放電速度の早い重合体ベースの、高エネルギー密度のコンデンサを提供することにある。

本発明のなお別の目的は、解像度が極めて高く、安定で、かつ応答の早い重合体ベースのエレクト

ロクロミクスデバイスを提供することにある。

発明の要約問題を解決するための手段

本発明は電気活性な重合体成分の分子レベルの変化によつて制御し得るマイクロエレクトロニクスデバイスである。これらのデバイスは慣用のマスキング及び写真製版(photolithography)技法を用いて絶縁基板に金属を蒸着させて形成した電極を重合体であつてそれらの物理的性質が化学的信号に対応して変化するもので機能化させて作る。

一実施形態において、トランジスタが材料であつてその抵抗が電気的信号で加減し得るものと定議されるソリッドステートのトランジスタの類似物は、レドックス重合体で誘導化した(derivatized)金のマイクロ電極のアレーから形成する。重合体が酸化される際に、マイクロ電極間と電流を導く。ソリッドステートのトランジスタの場合のように、アレーの2つの外側マイクロ電極間の電流は、トランジスタの「ゲート」に類似の方法

特開昭62-11159 (4)

で電極を電気的に接続する重合体の電位の関数として変えることができる。電位を変えるにつれて、重合体の酸化又は還元を行うことができる。このデバイスは重合体をその還元された絶縁状態から酸化された導電状態に変えるのに必要とする非常に小さな信号を増幅する。レッドフクス電位の異なる追加の重合体を用いてそれ以上の変更が可能である。

このトランジスタ様デバイスの一変形は、水性電解液中で広いpH範囲にわたって耐久力のある重合体ベースのマイクロエレクトロケミカル検出器である。チオフェン或は3-メチルチオフェン等のチオフェン誘導体を酸化して重合体を生長させかつ接近した間隔で並べた金又は白金マイクロ電極に付着させる。例えば、ポリ-3-メチルチオフェンの導電率は、電位に応じて 10^5 より大きく変化し、周波数10 Hzにおいて約1000のファクターの電力増幅を与える。ポリ-3-メチルチオフェンデバイスは 10^{-14} モルより少ない酸化体に対応する。

レッドフクス重合体の例はポリピロール、ポリ-N-メチルピロール、ポリチオフェン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリビニルフェロセン、誘導化スチレン、ポリアニリンである。存在するだけで多くの異なる重合体がマイクロ電極対として使用できる。重合体は異なるポテンシャルで応答するので、各電極対を有効に他のマイクロ電極から孤立させることができる。

なお別の実施態様において、³トライオード様の性質を有するマイクロエレクトロニクスデバイスを、ポリアニリンを2つ又はそれ以上の金電極のアレーに付着させて作る。レッドフクス重合体であるポリアニリンは、0.5 M NaHSO₄水溶液において対 SCE + 0.1 Vより小さな電位で絶縁性であり、0.5 M NaHSO₄においてわずかに高い電位、対 SCE + 0.4 Vで 10^4 倍を超える導電性となり、0.5 M NaHSO₄において一層高い電位、対 SCE + 0.7 Vで絶縁性となる異常な性質を有する。ポリアニリンが導電性又は絶縁性になる明確な電位は、酸質、電極を接続するポリアニリンの

本発明の別の変形では、トランジスタは重合体マトリックスの上に或はその中に分散させた貴金属又は酵素等の触媒を通して化学的入力に応答するように作る。白金又はパラジウム等の金属触媒はデバイスを、濃度変化に対し再現性の高い、有意の応答を示す極めて安定な水素又は酸素検出器として有用なものにする。ポリ-3-メチルチオフェンデバイスは、サイズが小さく、水性電解液中で安定であり、小さな化学的信号に対する応答が再現性であることにより、医療用途、例えば患者の血液のpH及び酸素を監視する際に用いる用途を有する。グルコースオキシダーゼ等の酵素を触媒として含むことは、酵素基体の濃度又はデバイスを取り囲む水性溶液中の酵素の活性レベルを検出する手段を提供する。

第2実施態様において、ダイオードを二酸化ケイ素-ケイ素基板上にレッドフクス重合体等の化学的に応答する重合体で個々に機能化した2つ又はそれ以上のマイクロ電極を2ミクロン又はそれ以下の間隔で互いに離したアレーから作る。有用な

量、他の重合体との相互作用によつて決まる。このデバイスは、特に特定範囲の電位間の電気スイッチとして、或はpH又はその他の化学検出器として有用である。デバイスは、更にポリアニリンを白金電極等の貴金属電極に接続するか或はパラジウム等の貴金属の粒子をポリアニリン中に分散させることによつて変形して酸素又は水素検出器として用いることができる。

デバイスの別の実施態様は導電性重合体から形成する高エネルギー密度のコンデンサーである。チオフェン又はチオフェンの誘導体から形成される導電性重合体の有効内部表面積が大きいことにより、重合体が平滑な白金電極の場合より15ミクロン厚い場合に、単位投影面積当たり約 10^4 を超える電荷が得られる。有用な重合体はポリ-3-メチルチオフェンを含む。それは大きな容量(1.9×10^2 F/cm²)を有し、大きな電位範囲にわたり電荷と電位との間の直線関係を示し、高い周波数において作動することができ、水性電解液中で耐久力がある。コンデンサーは太陽エネルギー

特開昭62-11159 (5)

ギ一用の貯蔵デバイスとして用いる程に十分大きく、或は集積回路に入れる程に十分小さく加工することができる。放電速度は十分に高くデバイスカーバッテリーとして有用なものにし、かつ繰返し100%放電及び再充電することができるという利点を有する。

更に別の実施態様は、マイクロ電極を個々にテオフェン又はテオフェンの誘導体から形成した重合体等の材料で誘導化して作る極めて安定な、応答の早いエレクトロクロミックデバイスであり、電極を10000オングストローム程に近く置くことによつて高い分解能が達成される。慣用のマスクング及び写真製版技法を用いてデバイスを加工してマイクロ電極を形成する。重合体の電気化学的付着を行つて導電性重合体によつて接続されない個々にアドレス可能な重合体被覆マイクロ電極とする。次いで、重合体被覆マイクロ電極を電解液に接触させ、かつ対向電極と透明なカバーを入れてデバイスを完成する。

発明の詳細な説明

マイクロエレクトロクロミックデバイス用の好ましい基板は、 $\langle 100 \rangle$ Si の上に厚さ4500~10000オングストロームの SiO_2 層を成長させて作る酸化ケイ素ウエハーである。本発明に従つてケイ素ウエハー上に作るデバイスは、現在入手し得るソリッドステートのマイクロエレクトロニックデバイス（それらの内のはほとんどはまたケイ素ウエハー上に作られる）に容易に組み込むことができる。

当分野の当業者知られている種々の群の重合体が発明で用いるのに適している。かかる重合体についての要件は、個々の電極に電気化学的に付着させて重合させることができ、かつ電気化学的に検出し得る方法で可逆的に信号に回答し得るということである。このような材料はエー・ジェー・バード (A.J. Bard) (マーセルデッカー (Marcel Dekker), N.Y., 1984) 編集による「エレクトロアナリタイケルミストリー (Electroanalytical Chemistry)」、13巻中キアール・ダブリュ・マリー (K.W. Murray) が記

本発明は、個々に接触させることができ、かつ化学的及び/又は電気的信号に回答する特定の性質を有する電気活性な重合体を用いて独立に機能化することのできる1つ又はそれ以上の電極から成る分子ベースのマイクロエレクトロクロミックデバイスである。1群の電気活性な重合体の例は、還元する場合に起爆性でありかつ酸化する場合に導電性であるレドックス重合体である。

代表的なマイクロ電極は小さく、幅2~5ミクロン×長さ50~150ミクロン×厚さ0.1~0.5ミクロン程度であるが、一層小さい電極を利用することができ、かつ不活性な導電性材料、例えば金、銀、パラジウム、金-白金、金-パラジウム又は電気化学的に不活性なその他の金属で作る。高エネルギー密度のコンデンサー等のデバイスの内のいくつかにおいて一層大きな電極が用いられる。導体は不活性基板上に容易に付着されるべきであり、電気抵抗が小さく、基板への接着性が良好で、安定であり、かつ機能化され得べきである。

載している。

本発明において使用するのに適した電気化学的に重合可能な材料はレドックス重合体を含む。このような重合体の例はポリピロール、ポリアニリン、ポリ-N-メチルピロール、ポリテオフェン、ポリ-3-メチルテオフェン及びその他のテオフェン誘導体の重合体、ポリビニルフェロセン（ポリビニルジシクロペンタジエニロン）である。スチレン及びビニル芳香族誘導体、例えばビニルピリジン、ビニル、2,2'-ジピリジン及びこれらの誘導体の金属錯体もまた、電気化学的に重合させることができ、かつ酵素等の生物学的に活性な薬剤及びリチウム、カルシウム等のイオンと錯化するアイオノホアール (ionophore) を含む多数の試薬で誘導化できるので、有用である。

本発明において有用なその他の誘導体はエレクトロクロミック材料であることが知られているレドックス重合体、エレクトロクロミック反応の結果として色を変える化合物を含む。このような材料の例はポリビニルフェロセン、ポリニトロステ

特開昭62-11159 (6)

レン、ピオロゲン、チオフェン又はチオフェン誘導体の重合体である。米国特許4,473,695号及び同4,488,302号(該米国特許の表示内容を本明細書中に使用する)にライトン(Wrighton)等が記載するピオロゲンは、4,4'-ビビリジニウムから形成する化合物であり、重合かつ共有結合させ得るか或は別の方法で電極の表面に閉じ込め得る。ジアルキル-4,4'-ビビリジニウムジ-カチオン及び関連のアニオン、ジクロライド、ジプロマイド又はジ-アイオダイド等のピオロゲンは、酸化又は還元されて対比色を形成する。ピオロゲンの各単量体単位は2+の電荷を有し、これは2個のヘリッド対イオンの存在において釣り合わされるので、対イオンは $\text{P}(\text{Cl})_4^-$ 等の錯イオンに代えることができ、次いでこれを還元してよく分散された状態の無封元素 $\text{P}(\text{O})$ を生じ得る。また、ヒドロクナール等の膠着剤をレッドフックス重合体に又は該重合体の全体にわたって固定してレッドフックス重合体と膠着剤とを平衡させる。置換ピオロゲンは水性電解液からの水素のフォトジェネレーション

コンに、金属含有高分子を還元するのに、電解槽におけるP-型ケイ素光電極に有用である。

図19a及び19b図はポリ-3-メチルチオフェンの光学的性質を300~800nmの範囲で印加電位の関数として示す。還元物質は490nmに吸収極大を有し、かつ酸化物質は750nmに吸収極大を有する。光学密度の変化は重合体のポテンシャルが変化するにつれて起る抵抗の変化と平行する。ポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタの場合、近紫外/VIS、300~800nmにおける光学的スペクトル変化は、図1b図に示すように電位を対SCE約+0.3~+1.0Vの間で変える際に大きい。追加のスペクトル変化は、電極電位を対SCE+0.8V正に移動させるにつれて近紫外領域、800~1500nmにおいて起るが、近紫外スペクトル変化は明確な吸収バンドを示さない。

本発明を更に以下の例によつて示すが、発明は以下の例に制限されない。ポリピロール、ポリ-N-メチルピロール、ポリ-3-メチルチオフェン

ン及びポリアニリンベースのデバイスを以下に略述した手順に従い、変形を最小にして作った。

マイクロ電極アレイの製造

マイクロ電極アレイはマサチューセツツ・インステイテュート・オブ・テクノロジーの材料科学・エンジニアリングセンターのマイクロエレクトロニクス・ラボラトリーで製造された。このマイクロエレクトロニクス・ラボラトリーはクラス100のクリーンルームを有し、かつシリコンチップのようなソリッド・ステート・マイクロエレクトロニクスデバイスの製造に対する特別の要件を満たす設備を有する。

2マスクプロセスが設計された。第1のマスクは金属のリフトオフ操作のために形成され、マイクロ電極、リード、および接点パッドを形成した。第2のマスクは50ないし140ミクロンの長さのマイクロ電極および接点パッドを露出させたままにしてホトレジスト被膜をパターン化するために形成された。

マイクロ電極アレイはDEC-20のヒューレ

フト・バフカード・モデル2648Aグラフィックス端末で計算機利用設計プログラムHPEDITを使用して設計された。この設計ファイルはカルテック・インターミディエート・フォーム(CIF)に変換された。このCIFファイルはマン・コンパチブルコードに変換されて磁気テープに記録された。写真印刷用マスクがジヤイレックス・モデル1005Aパターン・ジェネレーターを使用して磁気テープのファイルからつくられた。E-K5³×5³×0.090³の超平坦高分解能ガラスエマルジョンプレートがこの写真印刷用マスクを作るために使用された。エマルジョンプレートは暗視野プロセスによつて現像された。

ワフカー・コーポレーションから入手した直径2インチ、厚さ0.011インチ、[100]配向のp-Siウエハがマイクロ電極アレイを製造する基板として使用された。このシリコンウエハはクラス100クリーンルームにおいて層流フード内でHCA洗浄された。ウエハは6容量%の H_2O_2 水と14容量%の NH_3 水との混合温水溶液

特開昭62-11159 (7)

に浸漬され、脱イオン水で10:1に希釈したフッ化水素酸で短時間エッチングされ、6容量%の H_2O_2 、水と14容量%のHClとの混合酸溶液に浸漬され、脱イオン水(14MΩ・cmより大きな抵抗)ですすぎ洗いされ、そして遠心脱水、乾燥された。清浄にされたウエハは直ちに N_2 のもとで1100℃の酸化管状炉内へ装入された。乾燥/湿潤/乾燥/アニールの酸化サイクルが4500オングストロームの厚さの熱酸化物層を成長させるために使用された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、11850オングストロームの厚さの熱酸化物を成長させるために乾燥酸化サイクルが使用された。酸化物の厚さはゲルトナーモデルL117精円偏光計(エリブソメータ)を使用して測定された。酸化されたウエハは直ちに写真印刷段に移された。

各酸化されたウエハはヘキサメチルジシラゼンを流し置きされ、6000回転/分で20秒の間回転された。1μmのマクダーミッド・ウルトラマックPR-914ポジティブ形ホトレジストが各

ウエハ上にかけられた。ホトレジストで被覆されたウエハは4000回転/分で30秒の間回転され、次に90℃で35分間予焼成された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、1μmのシブレイ1470ポジティブ形ホトレジストが各ウエハにかけられ、6000回転/分で30秒の間回転された。次に、被覆されたウエハは90℃で25分間予焼成された。

ジー・シー・エイ・マン4800DSWウエハ・ステツパーがホトレジストを露光するために使用された。このマン・ウエハ・ステツパーは光源として350W水銀アークランプの405nmラインを使用する。マスク像は投影短付けにおいて5:1に縮小される。0.850秒の露光時間が使用され、ホトレジストは脱イオン水で1:1に希釈されたマクダーミッド・ウルトラマックMF-62において60秒現像された。ポリアニリン基材トライオードの場合には、ウエハは12秒の間露光され、脱イオン水で1:1に希釈されたシブレイ312現像剤で60秒現像された。現像され

たウエハは平面酸素エッチング室において20ミリの酸素の75~100Wの前送りパワーで15秒の間洗浄された。

2層金属化が行なわれた。MRC8620スベッターリング・システムがマイクロ電極アレイを作成する際に使用された。ポリアニリン基材トライオードにおいて使用されたウエハの2層金属化はNRC3117電子ビーム蒸着システムにおいて実行された。ウエハはクロムで新しく被覆された石英板の上に置かれた。ウエハは5ミリのアルゴンプラズマ中で50Wの前送りパワーで2分間パフクスパッタされた。クロムは50Wの前送りパワーでスパッタされてクロムの層を形成した。ウエハ上の層は200オングストロームの厚さであった。ポリアニリン基材トライオードにおける層は50オングストロームの厚さであった。その後金が50Wの前送りパワーでスパッタされ、1000オングストロームの厚さの金の層を形成した。クロムは金に対する接着層として働く。ポリアニリン基材デバイスに使用されたウエハのク

ロムと金を組合せた厚さはデクタックII表面プロフィール測定装置で測定した結果1052オングストロームであった。

この点で、クロム/金はマイクロ電極、リード、および接点パッドを形成すべきであった領域においてのみ SiO_2 基体と直接接触しており、他のすべての領域においてはホトレジスト上であった。ホトレジスト上のクロム/金はリフト・オフ操作によつて除去された。すなわち、金属化ウエハは軟焼成ポジティブ形ホトレジストが溶解し得る緩かいアセトン中に75分間、ただしポリアニリン基材トライオードに使用されたウエハは5分間、浸漬された。使用されたウエハはアセトン中で短時間超音波処理され、マイクロ電極間の金属を除去し、乾燥され、そして平面状酸素プラズマエッチング室で50ミリの酸素の200Wの前送りパワーで60秒の間残っているホトレジストを除去した。

ポリアニリン基材トライオードに使用されたウエハは70 psiの N_2 とともにベフシエ空気ブラ

特開昭62-11159 (8)

シからのアセトンによりブラストされ、アセトン中で30分間超音波処理され、そして乾燥する前にアセトンおよびメタノールですすぎ洗いされた。その後ウエハは6容量パーセントの H_2O_2 水と14容量パーセントの NH_4 水との混合温水溶液内で洗浄され、脱イオン水(14MΩ・cmより大きい)ですすぎ洗いされ、そして遠心脱水、乾燥された。次にウエハはホトレジスト回転被覆プロセスを繰返す前に、40分間180℃で焼成された。ウエハは再び90℃で25分間予焼成され、カーン・ナス・アメリカ・インコーポレイテッド・モデル505アライナーで11秒の間隙視野マスクを用いて露光された。ホトレジストはボンダパッドおよびマイクロ電極ワイヤのアレイを露光するために脱イオン水で1:1に希釈されたジブレイ312現像剤で現像された。露光された領域は酸素プラズマエッチング室において75~100Wで1分間の間焼けているホトレジストを除去された。残りのホトレジストは180℃で15時間の間硬く焼成された。

なうために使用された。リード、ボンディングパッド、ワイヤボンダ、およびヘッダーはエポキシ-ベフテ0151でカプセル化された。ヘッダーはTO-5ソケットを介して外部ワイヤに接続された。外部ワイヤはガラス管に収容された。ヘッダーはガラス管の先端において熱収縮チューブおよびヘイズル・コーポレーションのエポキシ-ベフテ1Cホワイトエポキシで封止された。

マイクロ電極アレイとして使用する前に、アレイはこのアレイの種々の電極間の漏れ電流を測定するためにテストされた。使用可能であると特徴付けられたアレイは任意の2つの電極間の測定抵抗値が余分の電気活性種を含まない非水性電解溶液において $10^7\Omega$ より大きい。実験に使用する前にマイクロ電極アレイはさらに、マイクロ電極が予期された応答(レスポンス)を与えることを測定するため、0.01モルの $K_3[Fe(CN)_6]$ および0.01モルの $K_4[Fe(CN)_6]$ を含む、またはこれに $(BuNH_3)_4Cl$ を含む水性電解溶液でテストされた。代表的には H_2 を発生させる負の電位変動が

その後ウエハはホトレジスト回転被覆プロセスを繰返す前に40分間180℃で焼成された。ウエハは再び90℃で25分間予焼成され、次にカーン・ナス・アメリカ・インコーポレイテッド・モデル505アライナーで11秒の間隙視野マスクを使用して露光された。ホトレジストはボンダパッドおよびマイクロ電極ワイヤのアレイを露光するために脱イオン水で1:1に希釈されたジブレイ312現像剤で現像された。露光された領域は酸素プラズマエッチング室において75~100Wで1分間の間焼けているホトレジストを除去された。残りのホトレジストは180℃で15時間の間硬く焼成された。

種々のダイ(チップ)はスクライプされ、分離された。チップはヘイズル・コーポレーションのエポキシ-ベフテ0151クリアを備えたタヤナス・インスツルメンツのTO-5ヘッダーに取付けられた。メカ-EI・インダストリアル・モデルNU-827Au ボール超音波ワイヤボンダーがチップからTO-5ヘッダーにワイヤボンダを行

金の表面を $Fe(CN)_6^{3-}/4-$ または $BuNH_3^+$ 、 $3+/2+$ レドックスカップルに良好な電気化学的応答を与えるように十分に浄化した。電気的測定のために使用された電解質は H_2O 溶液中の0.1モルの $NaClO_4$ 、0.5モルの $NaHSO_4$ 、または CH_3CN 溶液中の0.1モルの $(n-Bu_4N^+)ClO_4^-$ であった。

電気化学的装置

電気化学的実験の大部分はバイン・モデルRDE3バイポテンシオスタットおよびポテンシアルプログラムを使用して実行された。2つのマイクロ電極が絶縁電位制御下にあり、第3のマイクロ電極が捜査されるべきであつた場合には、バイン・モデルRDE3とともにPARモデル363ポテンシオスタット/ガルベノスタットが使用された。すべての電位は水性飽和カロメル基準電極(SCE)に関して制御された。代表的には、電気化学的測定は N_2 または Ar のもとで25℃において進行された。

ポリアニリン基材トライオードの場合には、電

特開昭62-11159 (9)

電気化学的実験の大部分はペイン・モデルRDE4ポテンシヨスタットおよびポテンシヤルプログラムを使用して行なわれた。単一のポテンシヨスタットのみが必要であつた若干の場合には、PARモデル175ポテンシヨスタット/ガルベノスタットおよびPARモデル175ユニバーサルプログラムが使用された。電位ステップ実験はレコードとしてテクトロニクス・タイプ564Bストレージ・オシロスコープを備えたRDE4を使用して遂行された。

マイクロ電極の誘導化

ポリピロールまたはポリ-N-メチルピロールを基材とするデバイスの場合、金マイクロ電極は、 $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M}[(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4]$ 中で25~50mMピロールまたはN-メチルピロールを酸化することにより機能化した。ポリピロールは+0.8Vvs. SCEで付着し、ポリ-N-メチルピロールは+1.2Vvs. SCEで付着した。重合体の付着は、一定量の電荷を通した後誘導化溶液からアレイを除去することにより制御された距離で行なうこと

ができる。電極は、次いで重合体の被覆を評価し、かつ重合体が2以上の電極を被覆しそれらの間に「接続」が生じたか否かを決定するため、 $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M}[(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4]$ 中における周期的電圧電流測定により試験した。

マイクロ電極アレイとして使用するに先立ち、ポリアニリン基材のトライオードに使用されるデバイスの各マイクロ電極の線は、デバイス上の他のいずれの線とも短絡していないことを確認するためオームメータで試験した。次に、マイクロ電極は、 $0.01\text{M} \text{Ba}(\text{NH}_3)_4^{2+}/0.1\text{M} \text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 中で周期的ボルタモグラムの動作させることにより試験した。マイクロ電極は、pH1の0.5M $\text{NaHSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 中において攪拌された0.44Mアニリン溶液の酸化により誘導化した。ポリアニリンは、+0.9Vvs. SCEで付着した。ついで、重合体の被覆を評価し、かつ重合体が2以上の電極を被覆しその間に接続が生じたかどうかを決定するため、pH1の0.5M NaHSO_4 中で周期的電圧電流測定により電極を試験した。ポリアニリン

の厚さを周期的な電圧電流レスポンスおよび陽極付着において通された電荷に正確に関係づけるため、同じ手法により巨視的金電極をポリアニリンで誘導化した。代表的には、露出された金表面にポリアニリンを付着する前に金フラグの一部をグリーンで被覆した。次いで、 CH_2Cl_2 でグリーンを除去し、金からポリアニリンへの十分に輪郭を定められたステップを試みた。

ポリ-3-メチルチオフェンを、マイクロ電極表面上に約50ミクロン長、1~2ミクロン幅、0.1ミクロンの高さで成長させ、 $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M}[(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4]$ 溶液中で3-メチルチオフェンを酸化することにより分離させた。代表的な手法は、50mM 3-メチルチオフェンの存在下において0.0V~+1.8Vvs. SCE間において誘導化されるべき電極の電位を200mV/Sで循環させることを含む。付着された重合体は、約+0.7Vvs. SCEにピークを有する周期的電圧電流を示す。これは、付着された重合体の量を測定するのに使用できる。マイクロ電極アレイを誘導化するに際

しては、誘導化されるべき電極のみが循環され、誘導化されるべきでない電極は、負電位-1.0Vvs. SCEに保持され、ポリ-3-メチルチオフェンの成長を防ぐ。

重合体を基材としたトランジスタ

1対の重合体被覆マイクロ電極は、トランジスタとして機能する。ここで、トランジスタは、化学的および電気的信号により抵抗を調節できる物質として定義される。所与の電位差 V_D における2つのマイクロ電極間の電流は、電極を電気的に接続するポリマのゲート電位 V_G の関数として変わる。電極の一方は「ソース」と見なされ、他方は「ドレイン」と見なされ、そしてソースは、デバイスが電気信号を増幅するのに使用されるとき「ゲート」としての溶液に比較される。

電極を密接的に、代表的には約0.1~2ミクロンに離隔することは、特別の特性をもつ電気的活性の重合体の使用と相俟つてトランジスタ様デバイスの機能にきわめて重要である。最小の電極間スペースが技術的に実現されることが好ましい。

特開昭62-11159 (10)

小さい電極間スペースは、高電流密度を可能にする。マイクロ電極間の距離が増大すると、出力は波の「雑音」が増大する。電流の方向、pHの変化のような化学的信号に反応する能力、応答速度、応答の度合、エネルギーの蓄積量および他の電極対を干渉なしに明瞭して配置できる能力は、重合体の選択、付着、分離度合および量に起因する。

ポリピロールおよびポリ-N-メチルピロールの場合、酸化物質は電子的導電体であり、その導電率は、重合体のレドックス状態に依存して 10^{10} 以上変わる。レドックス状態にしたがつて導電率に非常に大きな差が生ずる結果、ポリマが還元されていて絶縁性のところで一方のマイクロ電極がある電位に保持されており、他方が重合体が酸化されていて導通状態にあるところである電位に保持されていると、接続する重合体の非常に短い長さ部分に電位降下が起こり得る。例えば、ポリピロールは約 -0.4 V vs. SCE電位で絶縁性であるが、ポリピロールが耐久性である正の電位までの正電位で導電性となる。 $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M} \cdot (\text{n-Bu}_4\text{N})$

ClO_4^- で測定されるポリピロールおよびポリ-N-メチルピロールの酸化重合体の実際の導電率は、約 $10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ および $10^{-4} \sim 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

重合体が酸化に起因して低い導電率の変化を示す電位は、スレフショルド電位 V_T である。 V_T は、異なる単量体または異なるレドックス重合体を使用し重合体が「見る」媒体を変えることにより操作できる。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスのような重合体基材のデバイスにおいては、ポリマは、その導電率が電位に依存して 10^8 より大きく変わるから、ソリッドステート電界効果トランジスタのチャネルに類似する。電気信号は、 10 Hz の周波数にてポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタにより、約1000倍の倍率で増幅できる。電気信号の場合、ゲート電圧が負であると、「チャネル」は閉成され、マイクロ電極間に $10^{10} \text{ } \Omega$ 以上の抵抗が生ずる。ゲート電圧が正であると、「チャネル」は開放

され、マイクロ電極間の抵抗はほぼ $10^2 \text{ } \Omega$ となる。化学的信号の場合、還元剤がチャネルを閉成するように働き（重合体の抵抗はやはり $10^{10} \text{ } \Omega$ 以上）、酸化剤が「チャネル」を開放する（重合体の抵抗は約 $10^2 \text{ } \Omega$ である）。

第2図に示されるように、分子に基づくトランジスタ22は、ポリピロール24で誘導化され、14ミクロンだけ分離された3つの金マイクロ電極により作られる。ポリピロールの代表的被覆は、露出される金の cm^2 当り 10^{-7} モルであり、個々のマイクロ電極は電気的に接続される。マイクロ電極は、従来のソリッドステートトランジスタにおけると同様に、ドレイン26、ゲート28およびソース30に対応するように接続される。

デバイスの特性は、電解液 $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M} \cdot (\text{n-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ にデバイスを浸漬し、種々の固定ゲート電位36、 V_G にてソースおよびドレイン間の電圧34、 V_D の函数としてソース30およびドレイン26間の電流32を測定することにより特徴づけられる。結果は第3図に示されている。

V_D が 0.5 V 以下の値の場合、 V_G が負電位に保持されるとき、デバイスはオフとなる。負電位ではポリピロールは絶縁性であることが予測され、 I_D は小さい。 V_G がポリピロールの酸化電位、約 -0.2 V vs. SCE より正の電位に移ると、デバイスはターンオンし、 V_D の適当な値に対して、 I_D に対してかなりの定常状態値が観測できる。マイクロ電極の間隔が狭いと、 V_D が相当大きく V_G がスレフショルド V_T 以上であると、ソース30およびドレイン26間に容易に測定可能な電流が流れる。 V_T 、すなわちデバイスがターンオンし始めるゲート電位は、ポリピロールのレドックス電位に概ね等しい。 V_T より正の V_G に対して、 I_D の値は V_D の所与の値で増大するが、これは酸化の程度が増大することと起因する導電率の増大と一致した態様で行なわれる。 $+0.5 \text{ V vs. SCE}$ に等しいかそれ以上の V_G の十分に正の値では、 I_D は、 V_D の所与の値にて V_G のより正への移動に対して不感知となるが、これは、マイクロ電極アレイ上に被覆された酸化ポリピロール

特開昭62-11159 (11)

の抵抗の測定値と一致する結果である。ソース30/重合体24およびドレイン26/重合体24界面における電気化学的反応を最小にするため、小範囲の V_D 値(0~0.2V)が使用される。

このデバイスに関して V_D が0.2Vに等しいとき I_D の最大定常状態値を得るには、 10^{-8} Cの電荷分が必要とされる。このデバイスで達成される I_D の値は 4×10^{-5} C/Sである。この結果から、小電気信号がソリッドスタートトランジスタで再現的に増幅できるとほぼ同じ方法で、ゲートマイクロ電極に入力される小信号が増幅できることは明らかである。

例えば、Hewlett Packard 高圧液体クロマトグラフの流出液に配置されたポリ-3-メチルチオフェンを基材とする電気化学的トランジスタは、自動注入器により採り導入される化学的酸化剤または還元剤に反応して再現的にターンオン・オフされる。再現性のある反復的な化学的信号を、Hewlett Packard HPLCの流出液にポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタを配

することにより該トランジスタに供給した。自動注入器を使用して、酸化剤 $K_2[IrCl_6]$ または還元剤 $K_4[Fe(CN)_6]$ のサンプルを水性電解液中に注入した。溶液電位対時間を測定するため、巨複的Pt電極を指示電極として使用した。第20図は、水性電解液における $K_2[IrCl_6]$ の6回の注入に対するポリ-3-メチルチオフェンに基づくトランジスタの応答を示す。試験は30時間継続して再現性は不変であった。デバイスは、酸化剤 $IrCl_6^{2-}$ 、 $E^0/(IrCl_6^{2-}/I^-) = +0.68$ V vs. SCEによりターンオンされた。この例において、溶液または電解液におけるある種の還元剤のバックグラウンド不純物レベルは、デバイスをスイフトアップするのに明らかに十分である。他方、 $IrCl_6^{2-}$ および $Fe(CN)_6^{4-}$ の反復的な交互の注入は、多数回の注入にわたり再現性の損失を伴わず迅速なターンオン/ターンオフサイクルの可能性を示した。

$IrCl_6^{2-}$ 試験において、注入された酸化当量の数は 4×10^{-7} モルであり、各注入に対する I_D vs. 時間プロットの積分は、ソースおよびドレ

イン間をほんの 2.5×10^{-7} モルの電子しか通過していないことを示している。他方、実験重合体の表面に透過する $IrCl_6^{2-}$ の量は、実験に使用される構造体に起因して注入された全 $IrCl_6^{2-}$ のほんの小部分にすぎない。第20図のデータを得るのに使用される8電極アレイの1対の「検」電極は、重合体を基材とするトランジスタの表面にて利用可能な $IrCl_6^{2-}$ の量を決定するのに使用できる。測定は、 $IrCl_6^{2-}$ (4×10^{-7} モル)を注入し、0.0 V vs. SCEに保持される検電極にて $IrCl_6^{2-}$ から $IrCl_6^{3-}$ への還元に対応する電流を測定することを含む。還元電流対時間プロットの積分、 3.2×10^{-8} Cは、 $IrCl_6^{2-}$ の 3.2×10^{-15} ± 20%モルが各注入で還元されることを示している。これは、注入された $IrCl_6^{2-}$ の約 8×10^{-5} %しか実験にはトランジスタに通していないことを意味する。かくして、化学的信号の増幅は、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスを使用すると 2×10^4 を越すことができる。トランジスタの表面に来る酸化剤の部分が 8×10^{-5}

%であると仮定すると、デバイスは 8×10^{-16} モルの酸化剤に反応することが示された。この注入の場合、2つの検電極における $IrCl_6^{2-}$ から $IrCl_6^{3-}$ への還元は、入手可能な装置では検出できなかった。付着されるポリ-3-メチルチオフェンは、普通、それを完全にターンオンするため約 10^{-12} モルの酸化当量を要求する量で使われるが、 10^{-8} 以下の小部分で I_D に容易に測定可能な変化を与えることができる。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスは、ガス相ならびに液体電解液における酸化剤または還元剤の濃度の変化を検出するのに使用できる。例えば、デバイスは、アルゴンのような不活性ガス中の I_2 の非常に低レベルを検出するのに使用できる。第21図は、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスをアルゴンの流動液中に配置したものが、ガス相における少量の酸化剤 I_2 の注入に極めて迅速に可逆的に応答することを示している。

すべての重合体を基材とするデバイスが高周波

特開昭62-11159 (12)

数で動作することはできない。例えば、500 mV/S に及ぶスイープ速度では、5 mV/S の低スイープ速度でマイクロ電極を接続するポリビニルフェノールのような普通の低電導率レドックスポリマーは、2つのマイクロ電極が接続されていないかのように振舞う。一端に駆動されるAおよびBに対する周期的ボルタモグラムの面積は、AおよびBだけに対する面積の総和となろう。定常状態電流-電圧データは、電荷が1つのマイクロ電極から重合体に接続された第2のマイクロ電極に通り、重合体の抵抗を重合体の電位の関数として評価できることを示している。2つのマイクロ電極を被覆するポリ-3-メチルチオフェンから少量の電荷を除去すると、導電率が著しく増大する。ポリ-3-メチルチオフェンで接続された2つのマイクロ電極間の抵抗は、0.0 V から +0.6 V vs. への電位の変化で8桁以上変化する。

$\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ 中における接続する非酸化マイクログ電極間の「抵抗」は $10^{10} \Omega$ より大きい。第2.2および2.3におけるデータ

$\text{Ba}_4\text{N})\text{ClO}_4$ 中のポリピロールに対して見出された最大導電率に比し、約1桁優れた最大導電率を有し、導電率の経変化は所与の電位変化に対してより大きい。ポリピロールは、ポリ-3-メチルチオフェンに対して見出されたほど低い導電率まで駆動するのが難しい。ポリ-3-メチルチオフェンの最大導電率は、 $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と求められる。ポリ-3-メチルチオフェンの光学的特性、充電特性および抵抗特性の電位依存性については相関がある。

定性的に、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするトランジスタデバイスの特性は、ポリピロールを基材とするデバイスの特性に類似している。しかしながら、ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスの3つの特徴は特に印象的である。まず、ポリ-3-メチルチオフェンは広い電位領域にわたり丈夫であり、水性溶液においても丈夫である。第2に I_D 対 V_G プロットの最大傾斜すなわち

は、 $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ におけるデバイスに対するものである。同様の抵抗対電位プロットが、 $\text{pH}=1\sim 9$; 0.1 M LiClO_4 、または 0.1 M NaClO_4 、または 0.1 M HClO_4 の水性電解液で見出される。-0.2 V vs. SCEにおける最大抵抗は、 $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ 中のデバイスに対してと同様ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスに対して約 $8 \times 10^7 \Omega$ である。水性電解液中における最低抵抗は CH_3CN 中におけるものとほぼ同じで約 $10^2 \Omega$ である。 H_2O 中における non-Faradaic 法に対する電位「窓」は、 H_2O に対する小分解電位に起因して CH_3CN におけるよりかなり小さい。電位の変化に関するポリ-3-メチルチオフェン内の抵抗変化は、正の限界が CH_3CN において +1.4 V vs. SCE より小さく H_2O において +0.8 V vs. SCE より小さければ可逆的であることに注意するのが重要である。これより正の電位は、ポリ-3-メチルチオフェンの不可逆的な酸化性の劣化を生ずる。

ポリ-3-メチルチオフェンは、 $\text{CH}_3\text{CN} / (n\text{-}$

$\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \Big|_{V_D \text{ 固定}}$ が非常に大きいことである。すなわちゲート電圧の単位=当り120 mS/ソリッド

ステートデバイスでは、電界効果トランジスタ (FET) のソースおよびドレイン間の距離はゲート長であるが、この用語に依ると、 I_D 対 V_G プロットの傾斜は相互コンダクタンスと称される。相互コンダクタンスは、ゲート長が1400 Å のグストロームである場合従来形式の Si/SiO_2 / 金属 FET (Si MOSFET) の場合、ゲート長の単位=当り270 mSである。ポリ-3-メチルチオフェントランジスタの例において、ゲート長は12ミクロンであり、これはマイクロ電極間の距離である。重合体を基材とするデバイスの相互コンダクタンスは、マイクロ電極間の距離がより小さければ大きくなる。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスの第3の重要性は、 I_D の大きな最大値である。 I_D の代表的な最大値は、 $V_G = 0.2 \text{ V}$ で約1 mA であり、ポリピロールまたはポリアニリンを基材とするトランジスタデバ

特開昭62-11159 (13)

イスよりかなり大きい。 I_D の大きな最大値は、ポリ-3-メチルチオフェンが優れた導電率を有することに起因する。大きな相互コンダクタンスは、重合体の電気化学的電位が負電位から正電位へ動く場合導電率の増大が比較的鋭いことに起因する。

本発明のトランジスタ様デバイスと従来のトランジスタ間には2つの大きな差異がある。第1の差異は、従来形式のMOSFETのチャネルの太さが、重合体の太さよりもずっと小さいことである。この結果、マイクロ電気化学的デバイスをターンオンするのに比較的多量の電荷を必要とすることになる。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするデバイスを完全にターンオンするには、重合体から単位 cm^2 当たり 10^{-7} モルの e^- が引き出されねばならない。絶対的な値では、デバイスを実質的にターンオンするのに約 10^{-13} モルの e^- が引き出されねばならない。Si MOSFET は、ゲート面積の単位 cm^2 当たり約 10^{-12} モルの e^- でターンオンできる。第2の差は、チャネル物

質として導電性重合体のようなレドックス重合体を使用すると、デバイスをターンオンするのに必要とされる電荷がイオン種の重合体中への移動と関連することである。ポリ-3-メチルチオフェンの絶縁性から導電性への電気化学的変換は化学的な変化に関係するが、ソリッドステートFETのソースおよびドレイン間における電流の変化は、イオンの移動ではなく容量性電荷の移動の結果である。この結果、重合体デバイスのターンオン/ターンオフの速度は、ソリッドステートデバイスの場合よりも緩速であり、マイクロ電気化学的デバイスの動作の周波数は、酸化/還元時間により制限されることになる。数十ミクロンの厚さのレドックス重合体は、約10 Hzの周波数にて酸化および還元状態間で電気化学的に駆動された。ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするマイクロ電気化学的トランジスタは、1秒時間スケールで迅速にターンオンオフできる。ポリ-3-メチルチオフェンの例の場合、デバイスは、 V_G を0.0 Vから+0.9 V vs. SCEに変えると20~50

ミリ秒内でターンオンされ、また V_G を+0.9 Vから0.0 V vs. SCEに変えて20 ms 内でターンオフされる。

負限界0.0 V、正限界+0.9 V vs. SCEの正放電の V_G を10 Hzで加えると、ポリ-3-メチルチオフェンに基づくトランジスタの場合、相当の電力利得を実現できることが分る。かかる条件下において、最大ゲート電流は約1マイクロアンペアであり、他方 $V_D = 0.2$ Vにおける最大 I_D は約1 mAである。これらの条件下において、10 Hzおよび100 Hz間において電力増幅の相当の損失が生ずる。デバイスが、+0.4 Vおよび+0.9 V vs. SCE間において正弦的 V_G で駆動されると、デバイスが+0.4 Vで部分的にオンとなるため応答はより良好である。10 Hzでは約1000の電力増幅が得られる。しかし、ゲート回路の電力は、0.0 V(完全オフ)および+0.9 V vs. SCE(完全オン)間の電位スweepにおいて通される電荷と関連される。

ポリ-3-メチルチオフェンを基材とするマイ

クロ電気化学的トランジスタは、0~12の広範囲のpHの水性電解液に耐え得る。0.1 Vの V_D および $V_G = +0.5$ V vs. SCEで、6時間あたりほとんど一定で大きな I_D が得られる。6時間の間、約15 Cの電荷が各電極/重合体界面を通過する。これは約 $15 \times 10^6 \text{ C/cm}^2$ に対応する。デバイスは、その特性に変化を伴うことなく数千回のオン-オフサイクルを受けることが分った。

触媒処理重合体を基材とするセンサ

重合体は、関係のあるレドックス薬材と平衡する貴金属または酵素のような触媒を含むことにより化学的に感応化できる。例えば、 PtCl_4^{2-} 、または PdCl_4^{2-} または PtCl_6^{2-} のような他の還元可能な貴金属塩は、重合体マトリックス上または内に金属を付着するように反応し得る。技術に精通したものに周知の他の媒体も、同じ結果を達成するのに使用できよう。寸法約200オングストロームの金属粒子の数は、重合体マトリックスが、電位の変化に応じて相当の導電率の変化を示し得

特開昭62-11159 (14)

けるように制限されねばならない。膠着は、重合体マトリックス中に接合してもよい。本発明に有用な材料としては、特別のものおよび関係のあるレオドフタス材料に測定可能な変化をもたらすものがある。有用な膠着の1例は、重合体をグルコース/酸系系と平衡させるグルコースオキシダーゼである。

白金触媒処理ポリ-3-メチルテオフィエンを基材とするデバイスを、重合体マトリックスに高度に分散された形式の埋め込まれた元素Pt(0)を生ずるよう $PtCl_4^{2-}$ を還元することによつて構成した。白金は、電解液内の水素または酸系の濃度の変化に反応して重合体の導電率の変化を誘起する機構を提供する。Fig 24は、 V_D が0.2Vのとき0.1M $HClO_4/H_2O$ 内における1気圧 O_2/H_2 の交替的切替えに反応するポリ-3-メチルテオフィエン-Ptトランジスタに対するドレイン電流を示すグラフである。

第25図は、デバイスが CH_3CN (線a)または水性電解液 (線b, Pt付着前; 線c, Pt付着

後)のいずれにあつても、重合体マトリックス中におけるPtの分散が、所与のゲート電位にて導電率に実質的な影響を及ぼさないことを示している。

ポリ-3-メチルテオフィエン-Ptトランジスタは、第26図に示されるように通気溶液内においてpHセンサとして使用できる。第27図に示されるように、pHの変化に対する応答時間は極めて迅速であり(約数秒)、そしてこれは重要である。この応答は、第28図に示されるように、きわめて再現性があり、長時間にわたり安定である。

複重重合体を基材とするセンサ

第4a図に示されるように、 SiO_2-Si 基板42上に2つのマイクロ電極アレイを使用して分子に基づくpHセンサ40を製造することができる。

2つの金マイクロ電極44、45を、それぞれポリビオロゲン46($PO^{2+}/^+$)_nおよびポリビニルフェロセン48($GaCp_2^{+/0}$)_nで被覆し、ついでポリキノン(Q/QH_2)_nのような異なるpH依

存性のレドフタス電位を有する他の重合体50で被覆する。後者の物質のレドフタス電位は、高pHでポリビオロゲンのレドフタス電位より上であり、低pHでポリビオロゲンおよびポリビニルフェロセンのレドフタス電位の間にある。

pHの変化は、増幅されるべき信号として働く。pHの変動は、固定電位差の2つの金電極間を流る電流に変動をもたらす。この場合、ビオロゲン被覆の電極に負リードが接続されている。第4b図に示されるように、pHの変更は重合体50のレドフタス電位を変える。低いpHは、重合体50を還元するのを容易にする働きをする。ポリビオロゲン被覆金マイクロ電極44に負リードが取り付けられ、ポリビニルフェロセン被覆金マイクロ電極45に正リードが接続されており、ポリキノンのレドフタス電位がソース44およびドレイン45を被覆する2種のポリマ46および50のレドフタス電位間にあると、ソース44とドレイン45間に電流が流れる。固定電位差では、2つのマイクロ電極44および45間を流れる電流

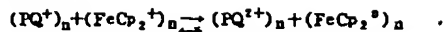
は、重合体50と接触する溶液のpHに依存するはずである。

重合体を基材とするダイオード

本発明にしたがつて製造された分子に基づくダイオード50が第5図に示されている。マイクロ電極52および54は、非常に異なるレドフタス電位を有する重合体56および58で個々に被覆されている。2つの厚く被覆され接続されたマイクロ電極52および54間には、ダイオードのスレッシュホールド電位の関数として電流が流れる。このスレッシュホールド電位は、重合体のレドフタス電位に依存する。2種の重合体56および58のレドフタス電位の大きな差に依存して、マイクロ電極52からマイクロ電極54には電子のみが流れる。例えば、ポリビオロゲン/ポリビニルフェロセンダイオードの場合、印加される電位の負リードがポリビオロゲン56で被覆された金電極52に接続され、正リードがポリビニルフェロセン58で被覆された金電極54に取り付けられるときのみ電荷が通過する。この反応は下記のごと

特開昭62-11159 (15)

くである。



第6図に示されるように、個々の電極62a-h上にポリピロールのような電気的活性の重合体60を種々の量で電気化学的に付着することができる。重合体60により絡結された電極62e-hは電気的に接続される。重合体60の導電機構により一方のマクロ電極62eから他方のマクロ電極62f-hに電流が通過し得る。接続された電極は、代表的には、電極単位 cm^2 当り約 10^{-7} モル重合体の被覆を備える。アドレス用の1つの電極ですべての電極62e-h上の重合体を酸化・還元する。

第7図は、追加のレドックス活性種を含まない $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M}(\text{n-Bu}_4)\text{ClO}_4$ 内において第6図のポリピロールで変更されたアレイの周期的電圧電流測定を行った結果を示す。非機能化電極62aおよび62b、および無視し得る程度の量のポリピロールしか有さない電極62cは、電極で限定される重合体の特徴を表わす周期的電圧電流

号を欠く。非誘導化電極62a-cに隣接して電極62d-hが設けられているが、該電極は、電極で限定されるポリピロールの特徴を表わす周期的ボルタモグラムの形状は、同様に誘導化された巨視的金電極とほとんど同じである。加えて、酸化および還元電位のピークは、ポリピロールの酸化および還元について予期されるところと同じである。

誘導化されたマクロ電極62を負限界および正限界間において個々に循環させる際に通過する電荷の集積に基づいて、制御された量のポリピロール60を電極62上に付着することができる。同じ結果は、ポリピロールの代わりにポリ-N-メチルピロールを使って示された。ただし、酸化および還元電位に予期された差がある。

第8a図および第8b図は、ポリピロールアレイ70を横切る空間的電位分布を示している。この図にあつては、1つの電極(第8b図)または2つの電極(第8a図)が能動的な電位制御下にある。全アレイ70は $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M}(\text{n-Bu}_4)\text{ClO}_4$

内に浸漬され、1つ(第8b図)または2つ(第8a図)のマクロ電極を、電解液内の共通の基準・対向電極に対して能動的に制御するため、バイオポテンシオスタットが使用される。

5電極アレイ70の1つのマクロ電極72の電位は、 -1.0V vs. SCE の負電位に設定され、他方のマクロ電極74の電位は $0.0 \sim 1.0\text{V vs. SCE}$ 間で変えられた。

第8a図に示されるように、能動的電位制御下でない電極76、78および80の電位は、電極74に印加される正の電位に殆んど等しい。電極74および80を分離する9ミクロンの距離に約50mVの小さな電位降下が起こるが、本質的な発見は、1.8Vに及ぶ電位降下のほとんどすべてが、 -1.0V vs. SCE の能動的電位制御下にある電極72に直ぐ隣接する狭い領域を横切つて起こるということである。この結果は、ポリピロールの還元状態および酸化状態間に導電率の差があり、その結果重合体が還元されていて絶縁性である電位に一方のマクロ電極が保持され、他方の

電極が重合体が酸化されていて導電性である電位に保持されているとき、接続する重合体の非常に短い部分を横切つて電位降下が起こるということと一致している。これは、レドックス導電率を示す重合体のような重合体の適度の導電率しか有さない重合体に対して予期される結果ではないであろう。しかし、レドックス導電率を示すものにあつては、異なる電位の2つの電極により決定される厚さを横切るレドックス中心の濃度の直線的变化のため、Nernstの式により予期される電位プロファイルが与えられよう。

第8b図は、マクロ電極の1つ82のみが正の領域において能動的電位制御にあるとき、すべての電極が、これらの間に電気的接続がある場合に予期されるように同電位にあることを示している。1つのマクロ電極が負電位に駆動されると、すべての電極が究局的に追従することが予期されよう。他方、還元の際には、重合体は絶縁性となり、電位追従の割合は緩速となることが予期できる。

特開昭62-11159 (16)

第9図の電流対電位データにより示されるように、ポリピロールで接続されたマイクロ電極90はダイオード様で振舞う。電流対印加電圧 V_{app} 曲線は、電極の1つ92がSCEに関して固定される電位 V_{set} の関数として示されている。測定された電流は、2マイクロ電極間を通る電流である。1つのマイクロ電極を通る電流の大きさは、他方のマイクロ電極を通る電流の大きさと同一であるが、符号は反対である。

V_{set} が十分に正であると、電流対印加電圧 V_{app} 曲線は、印加電圧の広い範囲にわたり直線である。このプロットの傾斜から求められるポリピロールの抵抗は約 $10^5 \Omega$ である。 $1 \text{ KA}/\text{cm}^2$ を結ぶ電流密度が観測された。 V_{set} が十分に負であると、広い範囲にわたり電流があまりない電流対電圧 V_{app} 曲線が得られる。それゆえ、第10a図に示されるように、ポリピロールで被覆され密接に隣接されたマイクロ電極を使用して良好なダイオード特性を得ることができる。電流の開始は、印加電圧によりポリピロールが還元され

ていて絶縁性の状態から酸化されて強く導電性の状態に変換される状態に密接に対応する。

第10b図に示されるように、第9図に示されるアレイのポリピロールに代えてポリ-N-メチルピロールを使用する結果は同じようであった。たゞし、印加電圧が V_{ap} が変わるとき直線的な電流を得るに必要な V_{set} の値は、ポリピロールの場合よりもずっと正である。ポリ-N-メチルピロールの抵抗は $10^5 \sim 10^6 \Omega$ である。抵抗の増大および導通領域を得るに必要な電位の正への移行は、ポリピロールおよびポリ-N-メチルピロール間の既知の差に一致する。

ポリアニリンを基材とするデバイス

ポリピロールに比し、ポリアニリンは、電気化学的電位の正または負のいずれのシフトによつても導電性にすることができる。何故ならば、ポリアニリンは、十分の負(0.0 V vs. SCE)または正($+0.7 \text{ V vs. SCE}$)の電気化学的電位で本質的に絶縁性であるからである。その結果、ポリアニリンを基材とするデバイスは、ソリッドス

タートトランジスタと相当する態様で信号に反応する。ソリッドスタートトランジスタにあつては、所与のソース-ドレイン間電圧 V_D においてソースドレイン間を流れる電流 I_D がゲート電圧 V_G の増大とともに減少しない。ポリアニリンの導電率は、0桁の大きさに及ぶように調整され、pHおよびその他の化学的パラメータに敏感である。

トライオード様デバイスも、 $0.1 \mu\text{m}$ 厚、 $4.4 \mu\text{m}$ 幅および $50 \mu\text{m}$ 長より成る8つの金電極より成るマイクロ電極アレイ上にポリアニリンフィルムの電気化学的付着および酸化により構成された。しかし、各電極は個々アドレシ可能であり、相互に $1.7 \mu\text{m}$ 分離される。

独立の不接続のマイクロ電極および複数の接続電極とも、 0.5 M NaHSO_4 内において 50 mV/S にて同じ周期的ボルタモグラムの示し、また単一の不接続の基準マイクロ電極も 0.5 M NaHSO_4 内において 50 mV/S にて同様である。これは、一つの電極で、単一のマイクロ電極および複数の

接続電極上に存するすべてのポリアニリンを酸化できることに一致する。調整する誘導化マイクロ電極が接続されていないとき、個々の電極に対する周期的ボルタモグラムの面積の総和は、マイクロ電極が外部で一緒に接続され1の電極として駆動されるときに見出される面積である。ポリアニリンの厚さは、表面で限定されるビオロゲン誘導重合体に対する場合と同様に積分された周期的電圧電流波に正比例するものとして測定されない。この正比例性の欠如は、厚さの増大に対する重合体の形態的変化に帰因する。

第12図に示されるように、トライオード様のデバイスを、2つの隣接する金マイクロ電極112および114を、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 厚の電気化学的に付着されたポリアニリンフィルム116で被覆することにより構成した。測定は、 N_2 または Ar の不活性雰囲気下で 25°C にて水性の 0.5 M NaHSO_4 にデバイス110を浸漬することによりなされた。この態様で構成されたデバイスは、かなり長期間安定性を示した。

特開昭62-11159 (17)

デバイス110について第13図の周期的ボルタモグラムの示されるように、接続された電極対は、 V_D が20mV、 V_G が0.3V vs. SCEのとき、少なくとも16時間、2マイクロ電極間においてほとんど一定の定常状態電流を示した。一般に、デバイスは、数日の間実質的な劣化なしに特性表示のために使用できる。

水性0.5M NaHSO₄ のごとき電解液に浸漬されたポリアニリンの導電率は、電気化学的電位に依存する。これは、 V_G を変えることによつて変化させることができる。第14a図および第14b図に示されるように、ポリアニリンの抵抗は、その電気化学的電位に依存する。最小の抵抗は、+0.4V vs. SCE近傍の電気化学的電位で得られる。通常、 10^4 を越える抵抗の変化が測定される。

ポリアニリンの最小の抵抗は、14ミクロン間隔された2つのマイクロ電極を接続するポリピロールに対する最小抵抗に類似している。しかしながら、ポリアニリンは、+0.4V vs. SCE以下

または以上の電位では導電性が低いという点でポリピロールと相当異なる。ポリアニリンの抵抗の変化は、+0.6V vs. SCEより以下の電位の場合本質的に可逆的である。+0.6V vs. SCEより相当正の電位では、電位が再び+0.4V vs. SCEに減ぜられるとき、ポリアニリンの抵抗の増大を生ずる。正の印加電位の限界は、O₂ の発生およびポリアニリンの耐久性の限界により決定される。負の印加電位の限界は、H₂ の発生の開始により決定される。

第12a図および第12b図に示されるように、トライオード機デバイス110は、従来のソリッドステートデバイスと異なり、 V_G が負から正電位に変わるとき I_D の増大と減少を示す。従来のデバイスは、 I_D が究局的に一定の V_G に依存しない値となるまで、 V_G が変わるにつれて I_D の増加を示す。ソース114およびドレイン112間に導電性が存在する電位にゲートを設定する際に通される電荷は、入力信号と見なすことができる。デバイス110の場合、デバイスを完全にタ

ーンオンするのに必要な電荷は約 10^{-6} Cである。

第12a図および第12b図のデータを使用すると、デバイス110に対する相互コンダクタンスの最大値は、ゲート幅の単位ミリメートル当り約20ミリシーメンスである。これは、 V_G が約0.1mA/Vより正の電位に変わるとき I_D - V_G 曲線の上昇部分から決定される。

約束により、Si/SiO₂/金属電界効果トランジスタ(MOSFET)のゲート長は、ソースとドレイン間の距離である。それゆえ、幅はデバイス110の長寸法に対応する。デバイス110の g_m は、良好なMOSFETデバイスに対するものよりほんの約1桁の大きさ小さいだけであるから、ポリアニリンを基材とするデバイスから出る信号は、さらに増幅のため、従来形式のMOSFETに負荷抵抗にかゝる電圧の型で供給できる。

ダイオード様の挙動は、ポリアニリンが還元されていて絶縁性である V_G 値にて、第15図に示されるようにデバイス10を使つて得ることができる。ソースマイクロ電極114が酸化されると

き、マイクロ電極112および114間に電流が流れる。ドレインマイクロ電極112がソース114よりも負に移行すれば、ポリアニリンは絶縁性に留まるため電流は流れない。デバイス110は、ソリッドステートダイオードと正確に同じではない。何故ならば、デバイス110は、p-n接合または金属/半導体ショットキ障壁のように2端子デバイスではない。デバイス110のダイオード様の挙動は、重合体116の導電率の変化を生じさせる特定の電位において重合体16の化学的反応が行なわれることからもたらされる。

永続性のダイオード様の挙動は、一方のマイクロ電極すなわちドレイン112を、絶縁性となる負電位に維持することにより得られる。困難性は、一方のマイクロ電極の電位をポリアニリンを絶縁性とするに十分の正電位+0.7V vs. SCEに保持し、他方のマイクロ電極をより負電位に保持する場合ポリアニリンの劣化に遭遇することである。

化学物質を基材とするデバイスは、レドックスのごとき化学的反応に依存する。この反応は、ソ

特開昭62-11159 (18)

リフドスタートダイオードおよびトランジスタのターンオン/ターンオフ速度に比して比較的緩やかに起こる。第16図に示されるように、デバイス110は、1秒以下でターンオン・オフできる。第16図においては、 $V_D = 0.10$ Vにて V_G を 0.2 Vから $+0.3$ V vs. SCEへ、ついで -0.2 V vs. SCEに戻す電位ステップに対して I_D の値が示されている。電位ステップの I_D の上昇および降下を観察することにより、50 ms以下のオン・オフ時間とそれより若干長いオフ・オン時間が見られた。

ポリアニリン被覆デバイス110は、化学的センサとして使用できる形式の分子に基づくデバイスの例示である。化学的センサにおけるデバイスに対する入力信号は、 V_D の所与の値にて I_D の値を変えるようにポリアニリン16と平衡し得るレドックス剤である。デバイスの特性は、ポリアニリンの電気化学的電位を電流の通過を許容する値にもたらすようなレドックス剤のみが検出されるという事実に由来する。他の特性は、ポリア

ニリンが特定の所与のレドックス剤と反応しないことから生ずる。例えば、ポリアニリンは、 H^+/H_2 レドックスカップルと平衡しない。しかしながら、ポリアニリンは1電子の外部球状のレドックス剤例えば $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$ と迅速な平衡が成立する。この E^0 は概ね -0.18 V vs. SCEに等しいが、これは約 -0.3 V vs. SCEの $pH = 1$ における H^+/H_2 の E^0 に近い。

ポリアニリンはまた $Fe(CN)_6^{5-/4-}$ と平衡する。例えば、ポリアニリンを基材とするデバイス110を、酸化剤 $K_3[Fe(CN)_6]$ を含む水性の 0.5 M $NaHSO_4$ の溶液に浸漬すると、デバイスはターンオンする。しかしして $[Fe(CN)_6]^{5-/4-}$ の E^0 は概ね $+0.2$ V vs. SCEに等しい。デバイスを $Ru(NH_3)_6^{2+}$ を含む 0.5 M $NaHSO_4$ の溶液に浸漬すると、デバイスはターンオフする。

pH センサも、マイクロ電極アレイをポリアニリンのような重合体で被覆することにより作ることができる。 0.1 ミクロン厚、 4.4 ミクロン幅そして 50 ミクロン長で、 1.7 ミクロンの距離間隔

され、約 5 ミクロン厚のポリアニリン層で被覆された2つの金電極より成るデバイスの場合、周囲媒体の pH が変わると導電率が著しく変化する。例えば、 20 mVに等しい V_D および 0.2 V vs. SCEの V_G における I_D の値は、溶液の pH を上昇すると減少する。ここで、 I_D は1つの電極と次の電極間の電流、 V_D は第1の電極と第2の電極間の電位、そして V_G は、2つの電極と飽和されたカロメル基準電極間の電位である。 $pH 1$ における I_D は、 $pH 6$ におけるよりも約 10^2 倍大きい。

ポリアニリンは、高 pH 値において生ずる不可逆性の化学的変化を防ぐため 6 以下の pH の溶液との使用に制限される。しかしながら、他の pH 範囲に対するマイクロ電極 pH -センサを製造するため、他の pH 感知性レドックス重合体も使用できる。

第17図に示されるように、電気化学的電位の変化に伴うポリアニリンの抵抗の変化は、外部球状薬材以外の薬材124に匹敵する巨視的指示

電極122にポリアニリン被覆マイクロ電極アレイ120を外部的に接続することによってもたらすことができる。指示電極122が白金であるとき、白金は H^+/H_2 と平衡するからマイクロ電極アレイ120は H^+/H_2 と平衡し得る。

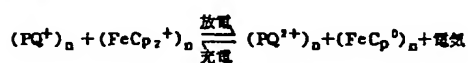
第18図のデバイス130は第17図のデバイスを特徴づけるのに有用である。何故ならば、デバイス130をターンオンするのに必要な電荷量を定量的に設定するため、ポテンシオスタット132および対向電極134を使用できるからである。このデバイスは、追加の重合体被覆マイクロ電極の存在およびソースおよびドレインが浮いているため、第12図に示されるデバイス110と異なる。

重合体を基材とするエネルギー蓄積デバイス

第4図に示される本発明の1具体例において、表面エネルギー蓄積デバイス10は、 3 ミクロン幅 $\times 140$ ミクロン長/ 0.12 ミクロン厚であり、 $\langle 100 \rangle$ Si 基体16上に成長された 1 ミクロン厚の SiO_2 絶縁体上に付着され、かつ 1.4 ミク

特開昭62-11159 (19)

ロンの距離された2つの金マイクロ電極12から構成される。各マイクロ電極は、電気化学的に付着され重合された重合体、すなわちポリピロゲン18およびポリビニルフエロセン20で個々に被覆される。下記の式にしたがつて、ポリピロゲン、 $(PQ^{2+})_n$ 重合体を還元し、ポリビニルフエロセン、 $(FeCp_2^0)_n$ 重合体を酸化することによりデバイスを充電するため電気エネルギーを使用できる。



2つの電極の少なくとも一方をチオフェン（またはチオフェン誘導体）を基材とする重合体で被覆することにより、ずっと高エネルギー密度の電気エネルギー蓄積用のコンデンサないしデバイスを製造することができる。電極は、イオンの導電性のセパレータにより分離されねばならぬ。ポリ-3-メチルチオフェンの15ミクロン厚フィルムは、導電性重合体の実効内部表面が大きいため、滑らかな白金電極よりも単位の投影面積当

り約 10^4 倍以上の電荷を含むことができる。電気化学的「2重層」コンデンサに対して基準として使用される重合体は、大容量を有し、大電位範囲にわたり電荷および電位間に直線関係を示し、高周波数で動作し、水性電解液に耐性がなければならない。例えば、第29図および第29b図に示されるように、ポリ-3-メチルチオフェンは $1.9 \times 10^2 F/cm^2$ の容量を有し、+0.5 V vs. SCEより高い電位にて電荷と電位間に直線関係を示し、+0.5 V vs. SCEより高い電位にて約 $10^2 ohm^{-1} cm^{-1}$ の高導電率を有する。+0.8 V vs. SCE以上で電荷をポリ-3-メチルチオフェンから引き抜くことができる。第29図のデータが示すように、電位の関数として重合体から引き抜かれる総電荷は、光学的スペクトルの可視領域がほとんど一定である電位領域において電位に関して直線的であると思われる（第19図）。

第29b図は、ポリ-3-メチルチオフェンが顕著な容量 $1.9 \times 10^2 F/cm^2$ を有することを示す。第29図は、 mF/cm^2 対重合体厚さの直線プロ

ットを示している。ここで、直線の傾斜はフィルムの容量を与えている。第29a図に示される種々の厚さに対する個々のデータ点は、電荷対電位が全く直線であると思われる+0.5 V vs. SCEより正の電位に対する電荷対電位のプロットの傾斜から得られる。比較のため、滑らかなPt電極に対する電荷対電位が第29b図に含まれている。この電荷は、金属電極と関連する2重層充電であり、容量は約 $10 \mu F$ である。ポリ-3-メチルチオフェン被覆電極は、大きな容量を有しており、ポリ-3-メチレンチオフェンは、+0.5 V vs. SCEより正の電位領域において、「金属」電極として挙動すると思われる。内部表面積が非常に大きいため、約 $200 J/cm^2$ の極度に大容量の2重層コンデンサがもたらされる。

ポリビニルフエロセンまたはポリピロゲンのようなレドックス重合体は、重合体の単位 cm^2 当たり約1~3モルの単量体ユニットを有するが、重合体の厚さが大きくなると、反応が緩慢すぎて高周波コンデンサとして有用でない。単位単量体当

りの1電子の変化に対して、容量は約 $1 \sim 3 \times 10^2 F/cm^2$ である。ポリ-3-メチルチオフェンもそしておそらく他の導電性ポリマーも、電荷対電位が直線的であり多少とも十分に限定された広い電位領域が存在する点において特徴を有する。ポリビニルフエロセンおよびポリピロゲンの場合、電荷対電位は広い電位領域にわたり直線的でないであろう。これは、重合体を構成するレドックスサブユニットが強く相互反応せず、種々の電位で重合体に対して電荷が追加、抽出されるからである。しかし、名目電位は約100 mVである。ポリ-3-メチルチオフェンに対する約+0.1~+0.5 Vの電位領域は、ポリピロゲンまたはポリビニルフエロセンの挙動に似ている。しかしながら、電位がより正に動くと、ポリ-3-メチルチオフェンの挙動は金属的となる。+0.5 V vs. SCEの正の電位に対しポリ-3-メチルチオフェンが金属的となるという結論は、電気化学的酸化の導電率が著しく増大することにより支持される。

特開昭62-11159 (20)

「金属的」を電荷対電位の直線プロットを生ずることとして定義すると、密接的に隣接したレドックス電位をもつ種々のレドックスサブユニットを有する重合体は、「金属的」と見做される。例えば、ビニルフェロセンのリング置換誘導体から誘導される重合体は、広い電位範囲にわたり直線的な電荷対電位プロットを有しよう。しかしながら、ポリ-3-メチルチオフェンと異なり、この種の重合体は、個々のレドックスサブユニットが強く相互反応しないため高い導電率を有することが予測されないであろう。ポリビニルフェロセンは、ポリ-3-メチルチオフェンより約 10^4 倍低い導電率を有する。このような低い導電率は、これらの物質に基づくコンデンサが低い充電/放電速度を有することを意味する。

ポリ-3-メチルチオフェンの高導電率は、高周波動作を許容するものである。ポリビニルフェロセンおよびその他の従来のレドックス重合体は、導電性重合体と同じように若干の特徴を有するが重要な差があることに注目することが重要である。

方、光電池により収集される太陽エネルギーを蓄積するコンデンサのような大形のエネルギー蓄積装置は、重合体で被覆した電極、従来の電解コンデンサを製造するのに使用されたときイオン導電体ないしセパレータ、第2の電極上に付着される他の重合体層および密封ヘラジンを提供することにより構成できる。 $\text{Na}^+\text{SO}_4^{2-}$ のような適当な電解液を2重合体層間に注入し、電圧を電極に加えると、電荷が移動する。重合体被覆電極の長さと同幅は、製造および所望の蓄積容量により必要に応じて寸法設定できよう。電池のような従来の高エネルギー密度電気蓄積装置と異なり、開示されたコンデンサは幅度に耐久性があり、高周波動作で動作し得る(10 Hz以上)。

開示のデバイスは、定放電速度における放電電圧が放電時間とともに直線的に降下するため電池と異なる。開示のデバイスは従来の2重層コンデンサよりも優れている。何故ならば、重合体は、各サブユニットが電解液に露出されて非常に大きな内部表面積をもたらすところで実質的に金属状

ポリ-3-メチルチオフェンの電位は、限界なしに正に移動できない。電荷の抽出は、重合体をますます正に充電せしめ、電解溶液においてますます反応性とする。乾性 CH_3CN 中において、フィルムは少なくとも+1.4 V vs. SCEまで耐久性がある。 H_2O においては、約+0.8 V vs. SCEの正の電位で分解が生ずる。

導電率に悪影響を及ぼすことなく導電性重合体から抜き出し得る電荷量は、重合体の関数である。例えば、ポリアニリンは、ポリピロールに比して高導電率の比較的小さな電位範囲を示す。また、ドーピングレベルに関する導電率の変化は、重合体の関数であり得る。これらの特性の変化は、政府のマイクロ電気化学的デバイスの特性を生ずるように利用できる。

重合体を基材とするコンデンサは、多数の潜在的用途を有する。応答速度および放電速度は重合体の厚さに依存する。デバイスはイオン種の重合体中への移動の関数として応答するから、応答速度は重合体の厚さが増大するにつれ減少する。他

からである。

重合体を基材とするトランジスタを製造する際に使用される技術と同じ技術を使つてマイクロコンデンサを作ることにもできる。これらの小寸法の高エネルギーデバイス、その容量が従来のコンデンサの $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ に比して $200 \sim 300 \text{ J}/\text{cm}^2$ 程度であるから、多くの分野において潜在的応用を有する。

重合体を基材とするエレクトロクロミックデバイス

本発明の方法にしたがえば、エレクトロクロミックネフセン性重合体を使用して発光デバイス98を製造することもできる。図11図に示されるように、電流が供給されるとき、二酸化シリコン-シリコン基板104上の2つの金マイクロ電極102を覆う重合体100から光が発光される。開示のデバイスにおいて、励起された $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 種の特徴を有する光が、約2.6 Vの電圧が印加されるときに発光される。

本発明の発光デバイスに有用な重合体は、ルプ

特開昭62-11159 (21)

レンまたはジフエニルアントラセンのビニル誘導体のようなエレクトロケミルミネセンス性の単量体から重合し得る。

第30図に示されるように、非常に高解像度を有し、迅速に応答し、長時間にわたり安定であり、任意の角度から観察できるエレクトロクロミックデバイス10が、3-メチルチオフェンまたはその他のチオフェン誘導体で、その光学的特性が第19図に示されるように化学的または電気的特性に反応して変わるものごとく単量体から形成された重合体16で、絶縁基板14上の個々にアドレス可能なマイクロ電極12を誘導化し、重合体を被覆した電極を電解液18で被覆し、対向電極を提供し、そして電解液を透光性のカバー20で封止することにより形成される。このデバイスの従来のディスプレイに便る利点は、安定性および応答速度の増大のみならず、高解像度をもたらすことである。何故ならば、個々に被覆されたマイクロ電極は、10000オングストロームほど接近して離間でき、表示は任意の角度から観察でき

る。これらのデバイスに対する潜在的用途として、例えば腕サイズのテレビジョンスクリーンがある。

本発明はその技術思想から逸脱せず他の特定の形式で具体化できる。本発明のそのような変形は、技術に精通したものであれば容易に思いつくことができよう。

4 図面の簡単な説明

第1図は、電気的エネルギーを用い、ポリビオロゲン重合体 ($PQ^{2+}/+$)_n を還元し、かつポリビニルフェロセン重合体 ($FeCp_2^+/0$)_n を酸化することによってデバイスを充電する表面エネルギー貯蔵デバイスの横断面図である。

第2図は、ポリビニルで誘導化かつ電解液中に浸漬した3つの金マイクロ電極から成る分子ベースのトランジスタの横断面と、ポテンシオスタットと対向電極及び飽和カロメル参照電極 (SCE) とを用いてゲートの電位をいかに設定するかを示す略図とである。

第3図は、第2図のトランジスタの出力特性に

ついて個々の固定ゲート電位 V_G におけるソースとドレイン (drain) との間の電流 I_D をソースとドレインとの間の電位 V_D の関数として示すグラフである。

第4a図はポリビニルフェロセン ($FeCp_2^+/0$)_n 及びポリビオロゲン ($PQ^{2+}/+$)_n を被覆しかつ pH によつてビオロゲン重合体の電位よりも酸性或は陽性になる pH-依存性のレドックス電位を有するキノンベースの重合体 (Q/QH_2)_n で機能化した2個の金電極から成る分子ベースのトランジスタの横断面図である。

第4b図は pH の変化が第4a図のトランジスタにおける重合体に与える影響について図解するもので、レドックス電位のおおよその関係を示す。

第5図はレドックス電位の異なる2つの重合体で誘導化した2個の金マイクロ電極から成る分子ベースのダイオードの横断面図である。

第6図は異なる量のポリビニルで誘導化した8個の金マイクロ電極のアレイの横断面図である。

第7図は、第6図のようなアレイの CH_3CN /

0.1M ($n-Bu_4N$)ClO₄ における100mV/8での環状ボルタンモグラムのグラフである。略図の底部は誘導化手順及び電気化学的応答に基づいて予想される結果である。

第8図はポリビニルで被覆した5個の金マイクロ電極について CH_3CN / 0.1M ($n-Bu_4N$)ClO₄ 中で測定した対 SCE 電位 V のグラフであり、第8a図は1個が対 SCE -1.0V で活性電位制御の下であり、かつ1個がビニルについて導電性になると予想される正電位にある場合のものである。

第8b図は1個の電極のみが活性電位制御の下である場合のものである。

第9図はポリビニルで被覆した2個の隣接したマイクロ電極について印加電位 V_{app1} (対 SCE) に対する電極間で測定した電流 I を V_{app1} (V_{app1} は2個の電極の内の一方の対 SCE 固定電位である) 及び V_{app2} (V_{app2} は他の電極の電位である) の関数として示すグラフである。

特開昭62-11159 (22)

第10図は(a)ポリピロール及び(b)ポリ-N-メチルピロールで接続した2個のマイクロ電極についてダイオード特性を比較するグラフであり、(a)における固定電位 V_{set} は対SCE-1.0Vでありかつ(b)における固定電位 V_{set} は対SCE-0.6Vである。

第11図は2個の金マイクロ電極を重合体で接続し、それによりおよそ2.6Vの電圧をかけて励起トリス、2,2'-ビピリジンルテニウム(II)錯体 $Ru(bpy)_3^{2+}$ に特有の発光を生じる発光対のマイクロ電極の横断面図である。

第12図(差し込み)は2個のポリアニリン被覆金マイクロ電極から作ったデバイスの横断面図であり、 V_D は水性飽和カロメル参照電極(SCE)に対して調節した固定ゲート電位 V_G における1個のマイクロ電極「ソース」と別のマイクロ電極「ドレイン」との間の電位である。

第12a図は差し込みに示すデバイスについて種々の V_G 値におけるドレイン電圧 V_D (mV)に対するドレイン電流 I_D (マイクロアンペア)の

対 V_G のグラフである。

第14bは抵抗(オーム)対 V_G のグラフである。

第15図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて、ポリアニリンが還元されて絶縁性である電位である対SCE-0.2Vの V_G における I_D (マイクロアンペア)対 V_D (mV)のグラフである。

第16図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて V_G ステップ対SCE-0.2~+0.3Vの場合の V_D 0.18Vにおける I_D 対時間(秒)のグラフである。

第17図は内図に見える指示電極に外部接続したポリアニリン被覆マイクロ電極アレーの横断面図である。

第18図は3個の金マイクロ電極を対内電極と、参照電極と、ポテンシオスタットとに接続して成るポリアニリン被覆マイクロ電極アレーの横断面図である。

第19a図はポリ-3-メチルチオフェンの

グラフであり、ゲートをソースとドレインとの間に導電度のある電位に設定する際に通す電荷を入力信号と見なすことができる。

第12b図は差し込みに示すデバイスについて固定 V_D 0.18Vにおける I_D 対 V_G のグラフである。

第13図は第12図(差し込み)に記載したようなデバイスについて100mV/8における環状ボルタンモグラムのグラフであり、 V_G が対SCE+0.3Vでありかつ V_D が20mVである場合のものである。——は0時間の場合で、---は14時間後の場合である。

第13図(差し込み)は V_D が20mVであり、 V_G が対SCE+0.3Vであり、電解液がpH1の0.5M $NaHSO_4$ である場合の I_D 対時間(時間)のグラフである。

第14図は第12図(差し込み)に示すようなデバイスについて V_G を対SCE-0.2Vから対SCE+0.8Vに変える場合のドレイン電流および抵抗の変化を示すグラフで、第14a図は I_D

0.5ミクロンフィルムを被覆した一部光学的に透明な金電極の $CH_3CN/0.1M(n-Bu_4N)ClO_4$ 電解質溶液における電位(V(対SCE))の変化に伴う750nmでの吸光度変化のグラフである。

第19b図は第1a図のデバイスについて V (対SCE)=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8~1.0における吸光度の変化対波長(nm)のグラフである。

第20図は $V_D = 0.1V$ におけるかつヒューレフトボード(Hewlett Packard)モデル1084-b高圧液体クロマトグラフの流出液流(0.1M $NaClO_4/0.05M NaH_2PO_4$)中に置いたポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタについて、0.01M K_2IrCl_6 の水溶液40ミクロリットルを自動的に8分毎に電解質溶液に注入してトランジスタをターンオンすることができる酸化体 $IrCl_6^{2-}$ に繰り返し露出させる場合の時間(分)にわたる I_D (マイクロA)のグラフである。

第21図は $V_D = 0.1V$ におけるポリ-3-メチルチオフェンベースのトランジスタについて I_2

特開昭62-11159 (23)

蒸気0.5ミクロモルをアルゴンガス流に流量=20ml/分で注入する場合の I_D (mA) 対時間 (分) のグラフである。

第22a図は $CH_3CN/0.1M(n-Bu_4N)ClO_4$ 中の1対のポリ-3-メチルチオフエン接続マイクロ電極についてのゲート電位に対するドレイン電流および抵抗の変化を示すグラフで、第22a図は、マイクロ電極の内の1つの電位をゲート電位で少量、およそ20mV変える場合にゲート電位の関数としてのドレイン電流-電位カーブ (対 SCE 0.0~0.2Vにおける μA 、対 SCE 0.2~0.45VにおけるmA、対 SCE 0.45~0.7VにおけるマイクロA、対 SCE 0.7~1.1VにおけるmA) である。

第22b図は2個のマイクロ電極間の抵抗 (オーム) のゲート電位 (V (対 SCE)) の関数としてのグラフである。

第23図はポリ-3-メチルチオフエン被覆のマイクロ電極アレーについてのドレイン電圧およびゲート電圧に対するドレイン電流の変化を示すグラフで、第23a図は固定 V_G (対 SCE -

0.2~1.0V) における I_D (mA) 対 V_D (mV) のグラフである。

第23b図は5mV/8における I_D (mA) 対 V_G (V (対 SCE)) のグラフである。

第24図はポリ-3-メチルチオフエン-Ptトランジスタについて $V_D = 0.2V$ における0.1M $HClO_4/H_2O$ 中の1気圧の O_2/H_2 を交互にサイクルする場合の I_D (mA) 対時間 (分) のグラフである。

第25図は CH_3CN 中及び水性電解液中のポリ-3-メチルチオフエンベースのトランジスタについて、共に重合体にPtを加入する前及び後の抵抗 (オーム) 対ゲート電位 V_G (V (対 SCE)) のグラフである。

第26図はポリ-3-メチルチオフエン-Ptトランジスタについて1気圧の O_2 、 $V_D = 0.2V$ 下のドレイン電流 I_D (mA) 対pHのグラフである。

第27図は $V_D = 0.100V$ におけるポリ-3-メチルチオフエン-Ptトランジスタについて、1ミクロリットルの0.1M $HClO_4$ を0.1M $NaClO_4$ 、

pH 4.0の流出液流に流量20ml/分で注入する場合のドレイン電流 I_D (ミクロA) 対時間 (分) のグラフである。

第28図は $V_D = 0.2V$ におけるポリ-3-メチルチオフエン-Ptトランジスタについて、pH 5.5/pH 4.5の流出液流を流量20ml/分で交互にサイクルする場合のドレイン電流 I_D (マイクロA) 対時間 (時間) のグラフである。

第29a図は $CH_3CN/0.1M(n-Bu_4N)ClO_4$ における白金電極上のポリ-3-メチルチオフエンについて所定の電位 (V (対 SCE)) から対 SCE 0.0Vに通過させた電荷 (mc/cm²) の白金電極のアノードに成長させたポリ-3-メチルチオフエンの厚さ (ミクロン) の関数としてのグラフである。

第29b図はmc/cm² 対電位プロット、対 SCE +0.5V正の直線部分における静電容量 (mF/cm²) 対重合体の厚さ (ミクロン) のグラフであり、勾配は 1.9×10^2 フアラデー/cm² である。

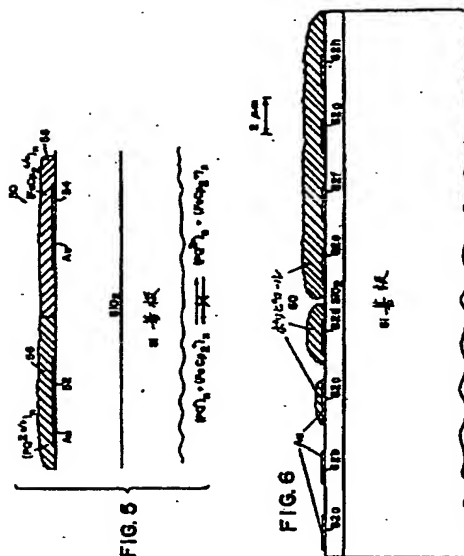
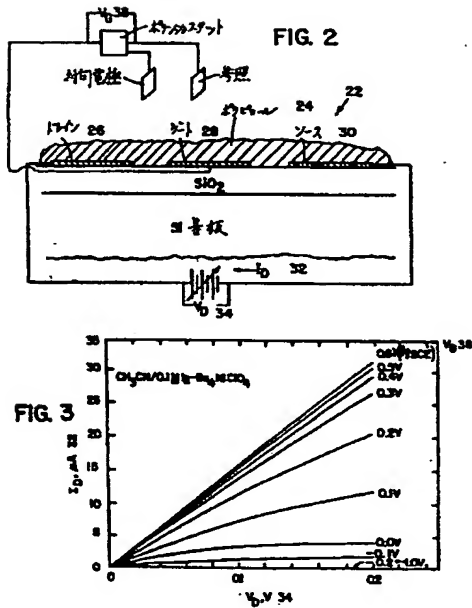
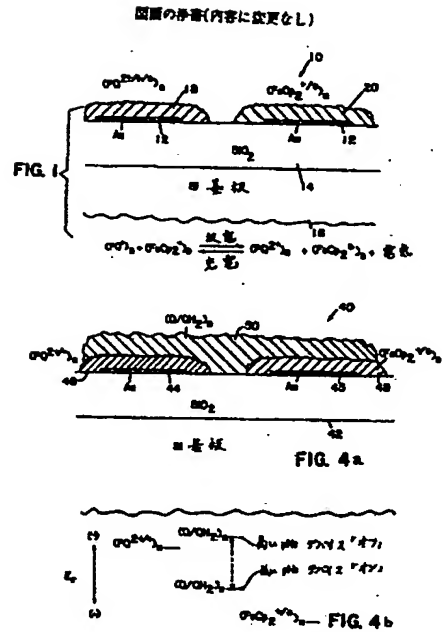
第30図は重合体ベースのエレクトロクロミックデバイスの横断面図である。

- 22: トランジスタ
- 24: ポリピロール
- 26: ドレイン
- 28: ゲート
- 30: ソース
- 32: 電流
- 42: 基板
- 44, 45: マイクロ電極 (ソース, ドレイン)
- 46: ポリピオロゲン
- 48: ポリビニルフエロセン
- 50: 重合体
- 52, 54: マイクロ電極
- 56, 58, 60: 重合体
- 62a~h: 電極
- 70: ポリピロールアレー
- 72, 74: マイクロ電極
- 76, 78, 80: 電極
- 110: デバイス

特開昭62-11159 (24)

- 112, 114: マイクロ電極
 116: 重合体 (ポリアニリン)
 120: ポリアニリン接視マイクロエレクトロ
 ードアレイ
 122: 指示電極
 124: 電材

代理人の氏名 倉内 満
 阿 風 間 弘 志



特開昭62-11159 (25)

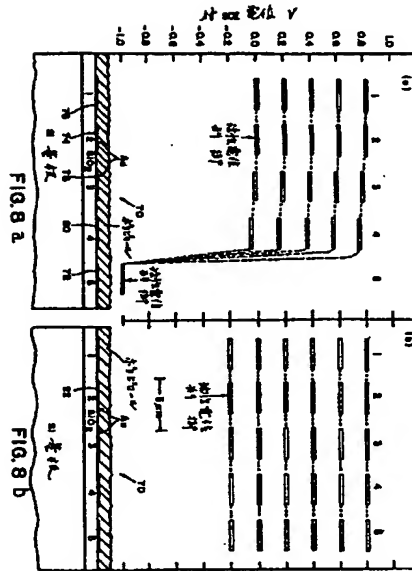


FIG. 8

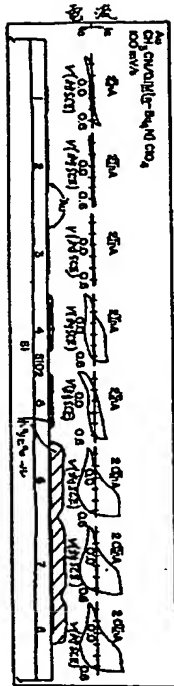


FIG. 7

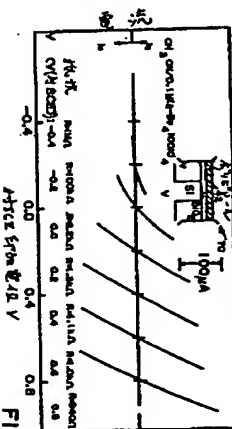


FIG. 9

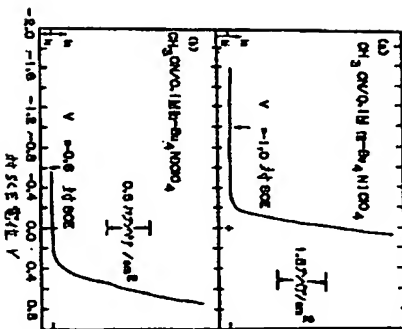


FIG. 10 a

FIG. 10 b

特開昭62-11159(26)

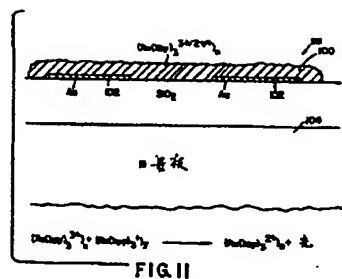


FIG. 11

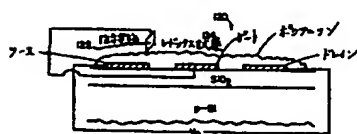


FIG. 17

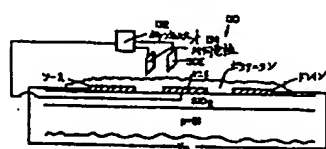


FIG. 18

FIG. 12a

FIG. 12

FIG. 12b

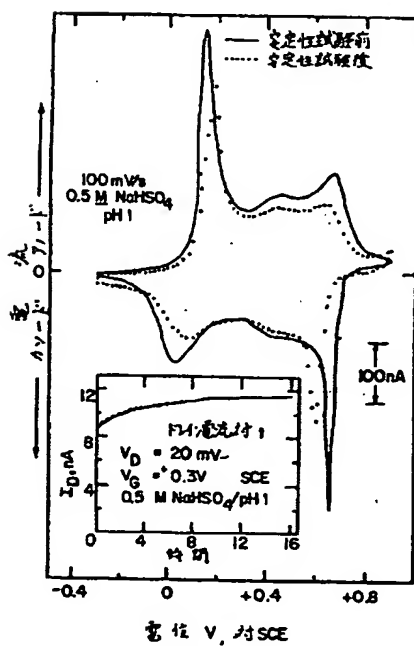
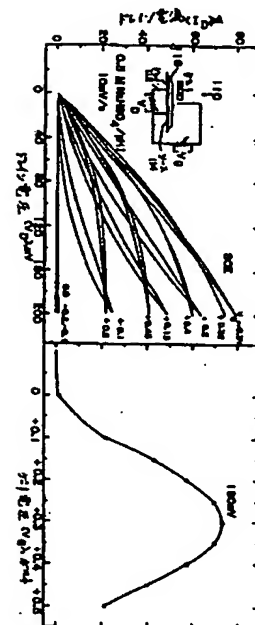


FIG. 13

FIG. 14a

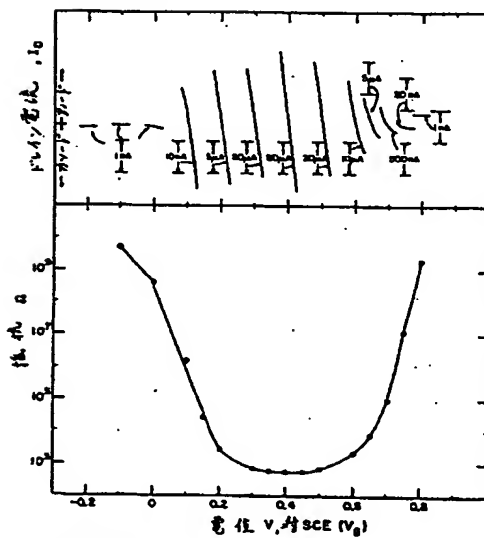


FIG. 14b

FIG. 14

特開昭62-11159 (27)

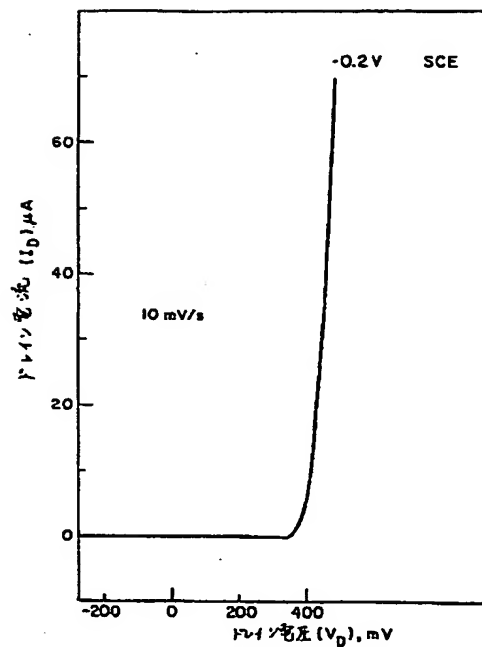


FIG. 15

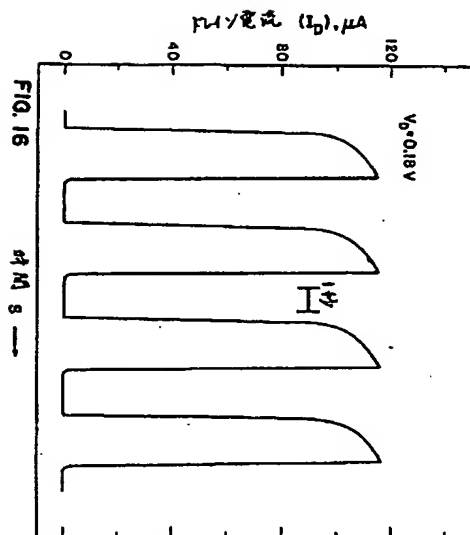


FIG. 16

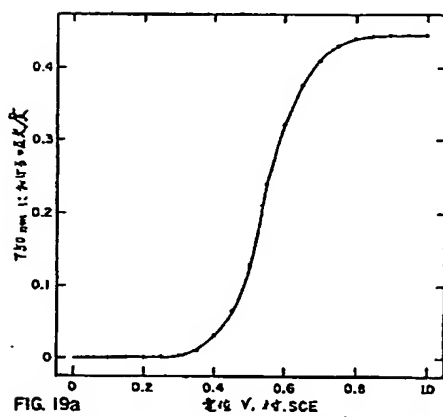


FIG. 19a

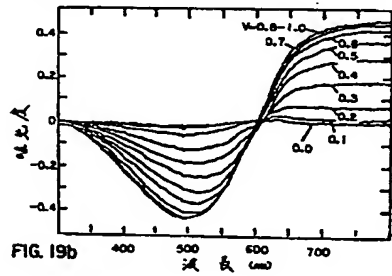


FIG. 19b

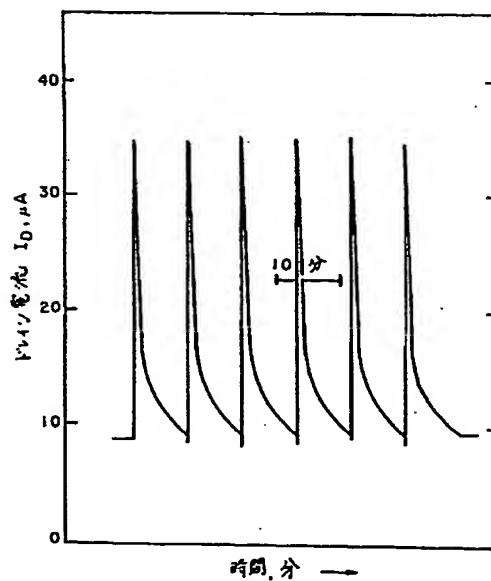


FIG. 20

特開昭62-11159 (28)

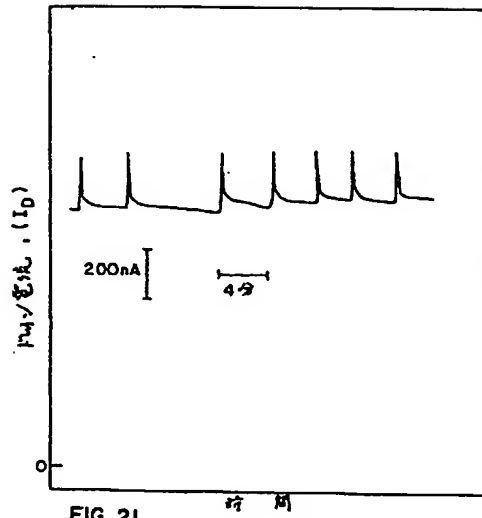


FIG. 21

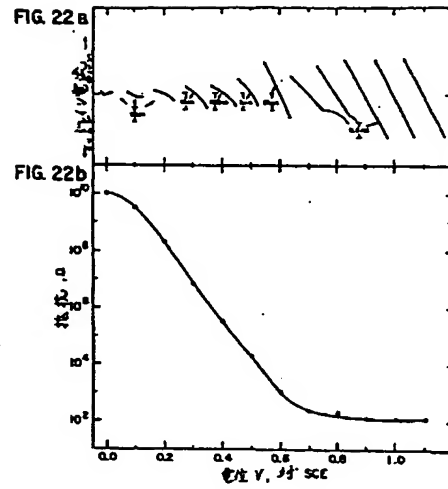


FIG. 22

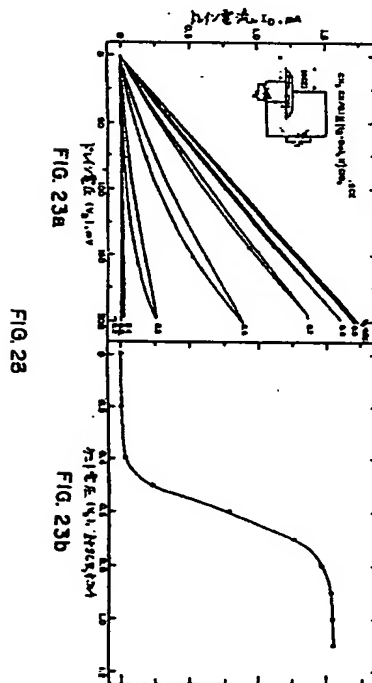


FIG. 23

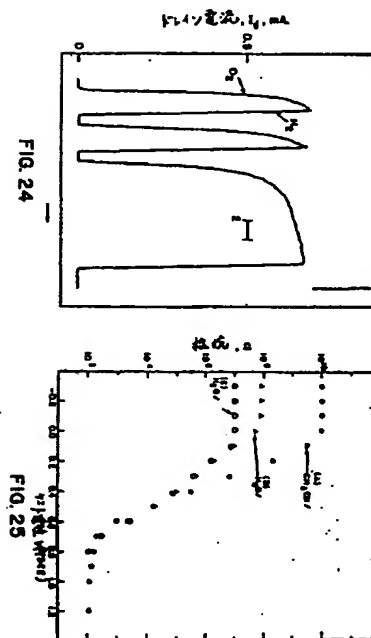


FIG. 24

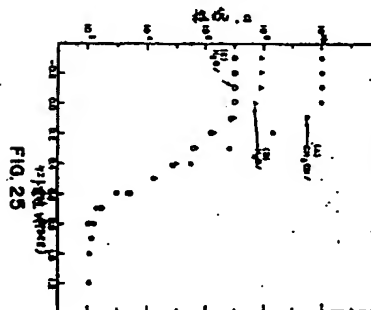


FIG. 25

pH	R _p , %
12	0.00
10	0.02
8	0.05
6	0.15
4	0.40
2	0.70
0	0.80

FIG. 26

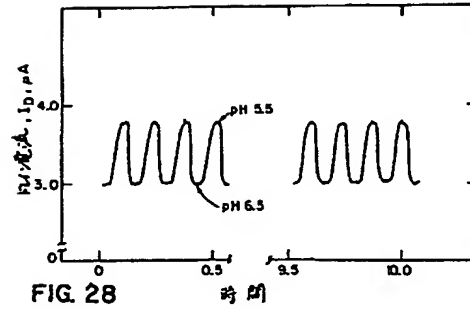


FIG. 28

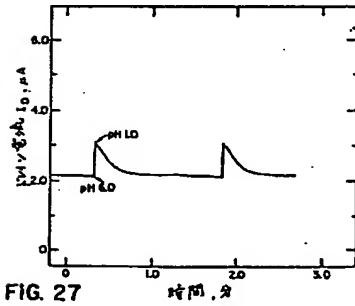


FIG. 27

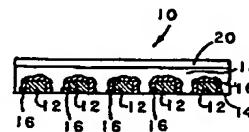


FIG. 30

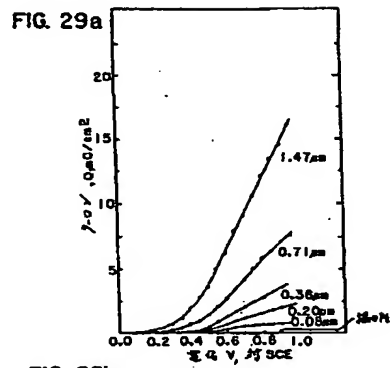


FIG. 29a

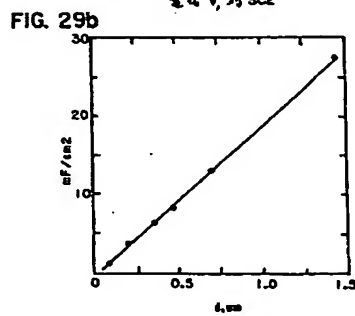


FIG. 29b

特開昭62-11159 (30)

第1頁の続き

④Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
G 02 F 1/01		7448-2H
H 01 L 27/04		C-7514-5F
		8526-5F
// H 01 L 29/78		8422-5F
		7638-5F
		29/91

優先権主張 ④1985年11月19日④米国(U S)④798263

④発 明 者	グレッグ・ビー・キト ルセン	米国マサチューセッツ州テュークスベリ、アパッチ・ウェイ53
④発 明 者	ジェイムズ・ダブリュ ー・サフカレイ	米国マサチューセッツ州ケンブリッジ、ハイデン106、エイムス・ストリート3

手 続 補 正 書

補 正 の 対 象

昭和61年2月20日

明細書の発明の詳細な説明・図面の簡単な説明の欄

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

事件の表示 昭和60年 特 願第 262717号

発 明 の 名 称 分子ベースのマイクロエレクトロニクス
デバイス

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 マサチューセッツ・インステイテュート・
オブ・テクノロジー

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油屋工業会館
電 話 273-6436 番

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (8577) 弁理士 風 岡 弘 志

補 正 の 内 容

別紙の通り

—補正命令通知の日付—

—補正により増加する発明の数—

特開昭62-11159 (31)

明細書中発明の詳確な説明および図面の簡単な説明を下記の通り補正します。

- 1 第10頁20行において「ゲート」とあるのを「チャンネル」と訂正します。
- 2 第11頁19行において「 10^{-10} 」とあるのを「 10^{-12} 」と訂正します。
- 3 第12頁16～17行において「二酸化チ素」とある次に「または窒化チ素」を挿入します。
- 4 第17頁3行において「 SiO_2 」とある次に「または Si_3N_4 」を挿入します。
- 5 第20頁12行において「第1b図」とあるのを「第19a図」と訂正します。
- 6 第26頁6行において「 SiO_2 」とある次に「または Si_3N_4 」を挿入します。
- 7 第65頁2行において「データ」とある次に「に類似のデータ」を挿入します。
- 8 第65頁5行において「20」とあるのを「10」と訂正します。
- 9 第65頁5～6行において「約0.1mA/V」

とあるのを削除します。

- 10 第76頁10行において「ポリピロール」とある次に「またはポリチオフェン」を挿入します。
- 11 第77頁7行において「 $Na^+8O_2^{2-}$ 」とあるのを「 $2Na^+8O_2^{2-}$ 」と訂正します。
- 12 第78頁9行において「エレクトロクロミック」とある次に「およびエレクトロケミカルセンス」を挿入します。
- 13 第82頁9行において「1個」とあるのを「残り」と訂正します。

手続補正書

補正の対象

昭和41年⁸月¹日

明細書

特許庁長官 宇賀道郎 殿

事件の表示 昭和60年 特願第262717号

発明の名称 分子ベースのマイクロエレクトロニクスデバイス

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 マサチューセッツ・インスティテュート・オブ・テクノロジー

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油断工業会館
電話 273-6436 番

氏名 (6781) 弁護士 倉 弘

同

住所 同

氏名 (8577) 弁護士 風 間 弘

補正の内容 別紙の通り

明細書の浄書(内容に変更なし)

特許庁長官への通知の日付

補正により増加する発明の数

特開昭62-11159 (32)

手続補正書 (方式)

補正の対象

昭和61年 5 月 11 日

特許庁長官 宇賀 達 郎 殿
 事件の表示 昭和60年 特 願第 242717 号
 発明の名称 分子ベースのマイクロエレクトロニクス
 デバイス

願書の出願人の調
 委任状及びその訳文
 図 面

各 1 通
 1 通

補正をする者

事件との関係 特許出願人
 名 称 マサチューセツツ・インスティテユート・
 オブ・テクノロジー

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油屋工業会館
 電 話 273-6436 番

氏 名 (6781) 井 理 士 倉 内 基 弘

同

住 所 同
 氏 名 (8577) 井 理 士 風 間 弘 志

特許庁
 1.8.1

補正命令通知の日付 昭和61年2月25日

補正により増進する発明の叙

補正の内容 別紙の通り

図面の浄書(内容に変更なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.